N° d'ordre 42

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le titre de DOCTEUR de TROISIÈME CYCLE
(Physique Supérieure)

par

René LOUAT

SUJET

Efficacités relatives des radiations $\lambda = 1850$ Å et $\lambda = 2537$ Å dans l'excitation de la fluorescence de divers produits luminescents utilisés dans la fabrication des lampes d'éclairage.

Soutenue le 25 Février 1961, devant la Commission d'Examen.

MM.	G. DEJARDIN	Président
	J. JANIN	Examinateurs
	R. GRANDMONTAGNE	
	F. GAUME	

LYON
Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1961

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550007_0007

N° d'ordre 42

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le titre de DOCTEUR de TROISIÈME CYCLE
(Physique Supérieure)

par

René LOUAT

SUJET

Efficacités relatives des radiations $\lambda = 1850$ Å et $\lambda = 2537$ Å dans l'excitation de la fluorescence de divers produits luminescents utilisés dans la fabrication des lampes d'éclairage.

Soutenue le 25 Février 1961, devant la Commission d'Examen.

MM.	G. DEJARDIN	Président
	J. JANIN	Examinateurs
	R. GRANDMONTAGNE	
	F. GAUME	

LYON
Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42
—
1961

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, DOEUVRE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA.

Doyen

M. GAUTHIER H.

Assesseur

M. PRETTRE

Professeurs

MM.	LONGCHAMBON	Minéralogie
	DEJARDIN	Physique générale
	DOUIN	Botanique
	EYRAUD H.	Calcul différentiel et intégral
	COURTY	Chimie-Physique
	PRETTRE	Chimie industrielle
	KUHNER	Microbiologie et Mycologie
	MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
	PARIS	Chimie minérale
	AUMERAS	Chimie
	COLONGE	Chimie organique
	FLANDRIN	Géologie appliquée
	JANIN	Physique générale
	BERNARD	Physique industrielle
	DUFAY J.	Astronomie
	NIGON	Zoologie expérimentale
	GAUTHIER H.	Géologie
	VIRET	Géologie

MM.	WAUTIER	Zoologie
	CHOPIN	Chimie biologique
	CUEILLERON	Chimie
	BRACONNIER	Mathématiques
	EYRAUD Ch.	Chimie appliquée
	JAFFARD	Mathématiques

Professeurs sans Chaire

MM.	BOIDIN	Botanique
	BOUTILLIER	Minéralogie
	MESNARD	Physique
	DREUX	Chimie organique
	GRANDMONTAGNE	Physique
	LAFOUCRIERE	Physique nucléaire

Maîtres de Conférences

MM.	TEICHNER	Chimie industrielle
	DEPRAZ	Physique nucléaire
	FERON	Mathématiques
	GAUME	Physique
	MERLIN	Chimie M.P.C.
	PACHECO	Chimie biologique
	PAVANS de CECCATTY	Zoologie
	PHILBERT	Physique nucléaire
	BERSILLON	Physiologie végétale S.P.C.N.
	DAVID L.	Géologie
	GAUTHIER J.	Chimie
	LAFORGUE	Physique
	LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
	PERES	Physiologie
	UZAN	Physique S.P.C.N.
	CHENEVOY	Géologie appliquée
Mlle	MAITROT	Physique
	CHANEL	Psychophysiologie

MM.	ASCH	Physique
	DUFAY H.	Physique
	GINET	Zoologie
	MAURY	Mathématiques
	MICHEL	Minéralogie

Maîtres de Conférences adjoints

MM.	PIERRON	Chimie
	LEMONDE	Physique

Secrétaire Principal honoraire

M. ROUX

Secrétaire Principal

M. BURNET

Ce travail a été effectué à l'Institut de Physique Générale de l'Université de Lyon. Qu'il me soit permis d'exprimer ma vive gratitude à Monsieur le Professeur G. DEJARDIN, Directeur de ce Laboratoire, pour l'intérêt constant qu'il a témoigné à mes recherches.

Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur J. JANIN qui a toujours dirigé mes travaux avec bienveillance et qui n'a jamais cessé de me prodiguer ses conseils les plus éclairés.

Que Monsieur GAUME qui m'a si souvent accordé une aide spontanée trouve ici le témoignage de ma reconnaissance.

Je remercie Monsieur GRANDMONTAGNE d'avoir accepté de faire partie du jury.

Je ne saurais oublier que le tube à décharge a été onstruit spécialement pour cette étude par la Société Claude, Paz et Visseaux grâce à l'obligeance de Monsieur Lemaigre-Voreaux, Ingénieur en Chef de cette Société, que nous sommes heureux de remercier ici ainsi que Monsieur Dupuy, Ingénieur chargé de la fabrication des poudres, qui a bien voulu mettre à notre disposition divers produits luminescents.

INTRODUCTION

On connaît assez bien la valeur du rendement quantique de fluorescence des substances luminescentes usuelles sous excitation par la radiation du mercure $\lambda = 2537$ Å, mais l'on ne possède que peu de renseignements sur le rendement quantique de fluorescence de ces mêmes substances pour la radiation $\lambda = 1850$ Å qui est également présente dans le rayonnement des lampes à vapeur de mercure sous basse pression.

Les rares résultats numériques que l'on puisse trouver sur la comparaison de ces deux rendements varient selon les auteurs (1-2-3) et ils ne sont pas toujours du même ordre de grandeur.

Le problème est pourtant d'un grand intérêt car la radiation $\lambda = 1850$ Å joue certainement un rôle appréciable dans l'excitation de la luminescence des poudres constituant le revêtement des tubes fluorescents si le rendement quantique de fluorescence est du même ordre de grandeur pour les deux radiations de résonance du mercure $\lambda = 1850$ Å et $\lambda = 2537$ Å. En effet, on sait actuellement (4-5-6) que l'énergie transportée par la radiation $\lambda = 1850$ Å atteint, suivant les conditions de fonctionnement du tube, 10 à 30 % environ de celle de la radiation $\lambda = 2537$ Å. C'est pourquoi il nous a paru intéressant d'essayer de déterminer pour ces deux radiations, le rapport des rendements quantiques de fluorescence de diverses substances luminescentes commerciales.

1ère PARTIE

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Les investigations dans la région de l'ultraviolet lointain (au-dessous de 2300 Å) deviennent d'autant plus difficiles que la longueur d'onde décroît, car alors l'absorption du quartz augmente en même temps qu'apparaissent les bandes d'absorption de l'oxygène atmosphérique (GRANATH 1931). En outre, si l'on opère dans l'air, il se forme de l'ozone sous l'action de la radiation $\lambda = 1850$ Å ; ce dernier gaz est en partie détruit par la radiation $\lambda = 2537$ Å qui se trouve ainsi absorbée. On a donc été conduit à travailler sous vide. A cet effet on a construit un petit spectrographe à vide et à optique de fluorine, ce corps étant transparent jusqu'aux environs de 1250 Å.

I. DESCRIPTION DU SPECTROGRAPHE

Du point de vue optique, il ne se présente pas de problème particulier ; la principale difficulté consiste à réaliser un appareil étanche au vide. Après avoir déterminé les caractéristiques optiques de l'appareil, on a choisi celles de l'ensemble mécanique en fonction de l'utilisation envisagée.

DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES OPTIQUES DU SPECTROGRAPHE

Les calculs ont été effectués en admettant les valeurs suivantes (7-8) de l'indice de réfraction de la fluorine dans l'ultraviolet :

λ en angströms	1850	2193	2537	5500
indice n	1,510	1,482	1,466	1,434

Les lentilles collimatrices de focalisation sont identiques. Leur distance focale commune est donnée dans le tableau ci-dessous :

λ en angströms	1850	2193	2537	5500
f en mm	119	126	130,5	140

L'angle au sommet A du prisme a été pris égal à 80°.

Pour la longueur d'onde moyenne $\lambda = 2193$ Å la valeur de l'angle d'incidence au minium de déviation est égale à 48°.

Le faisceau lumineux tombant sur le prisme est cylindrique et le diamètre de sa section est d'environ 14 mm.

La hauteur du prisme est h = 14 mm.

Quant à l'arête horizontale, elle a pour longueur a = 21 mm.

Par ailleurs, l'angle des axes optiques des deux lentilles utilisées est égal à 144°.

Les radiations $\lambda = 1850$ Å et $\lambda = 2537$ Å tombent sur le prisme sous une incidence de 48° et en sortent sous des angles facilement calculables ; pour $\lambda = 1850$ Å l'angle d'émergence est de 50°20' alors que pour $\lambda = 2537$ Å, il est de 46°30'.

On peut alors déterminer la position du plan dans lequel se forment les images des deux radiations étudiées.

Les résultats du calcul sont les suivants (cf. figure 1)

- Distance des images des deux radiations : 13,9 mm
- Inclinaison du plan du spectre sur l'axe optique

de la lentille : 36°, l'intersection de cet axe optique et du plan de focalisation se trouvant à 126 mm du centre optique de la lentille.

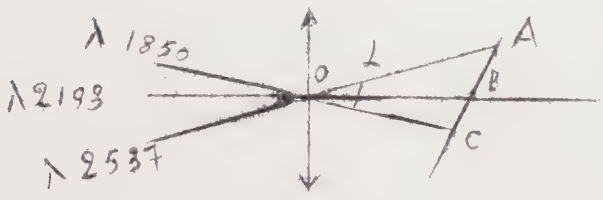


Fig. 1

$\angle = 3°50'$

OA = 130,5 mm

OB = 126 mm

OC = 119 mm

AC = 13,9 mm

- FENTES.

Il a fallu tout d'abord faire un choix entre une fente droite et une fente à lèvres courbes. On sait, en effet, que le prisme donne d'une fente rectiligne une image curviligne car les rayons provenant du haut ou du bas de la fente ne traversent pas le prisme dans un plan de section principale ; il faut donc choisir une fente d'entrée à lèvres courbes si l'on désire obtenir une image rectiligne de la fente.

D'après ROEMER et OETJEN (9) le rayon de courbure R est donné par :

$$R = \frac{nf\,(1 - n^2 \sin^2 \frac{A}{2})^{\frac{1}{2}}}{2\,(n^2 - 1)\,\sin\frac{A}{2}} = \frac{n^2 f}{2\,(n^2 - 1)} \operatorname{ctg} i$$

où :

i = angle d'incidence sur le prisme pour un rayon provenant du centre de la fente

f = longueur focale de la lentille focalisatrice

A = angle du prisme

n = indice du prisme

Dans le cas étudié on trouve que R est de l'ordre de 100 mm. La hauteur de fente utilisée étant de 10 mm, à la sortie de l'appareil l'image géométrique d'une fente infiniment fine est un arc de courbe inscrit dans un rectangle de 10 mm x 0,1 mm. Dans l'étude envisagée, ceci n'est pas gênant, l'image ayant des dimensions nettement inférieures à celles du "cache de sortie" qui doit isoler soit la radiation λ = 1850 Å, soit la radiation λ = 2537 Å.

On a donc utilisé comme fente d'entrée une fente HILGER droite, à ouverture symétrique, commandée par une couronne molletée et graduée (1 division = 0,02 mm) qui entoure la fente. Dans le cas présent, ce type de fente est intéressant pour son encombrement réduit et pour des raisons de commodité.

ETUDE DE L'ENSEMBLE MECANIQUE DU SPECTROGRAPHE.

Le corps de l'appareil est en duralumin.

On rencontre successivement les pièces mentionnées ci-après (voir figure I) :

- Un rodage conique métallique (destiné à être relié à la source)
- Un collimateur (portant la fente)
- Le corps de l'instrument muni d'une plate-forme

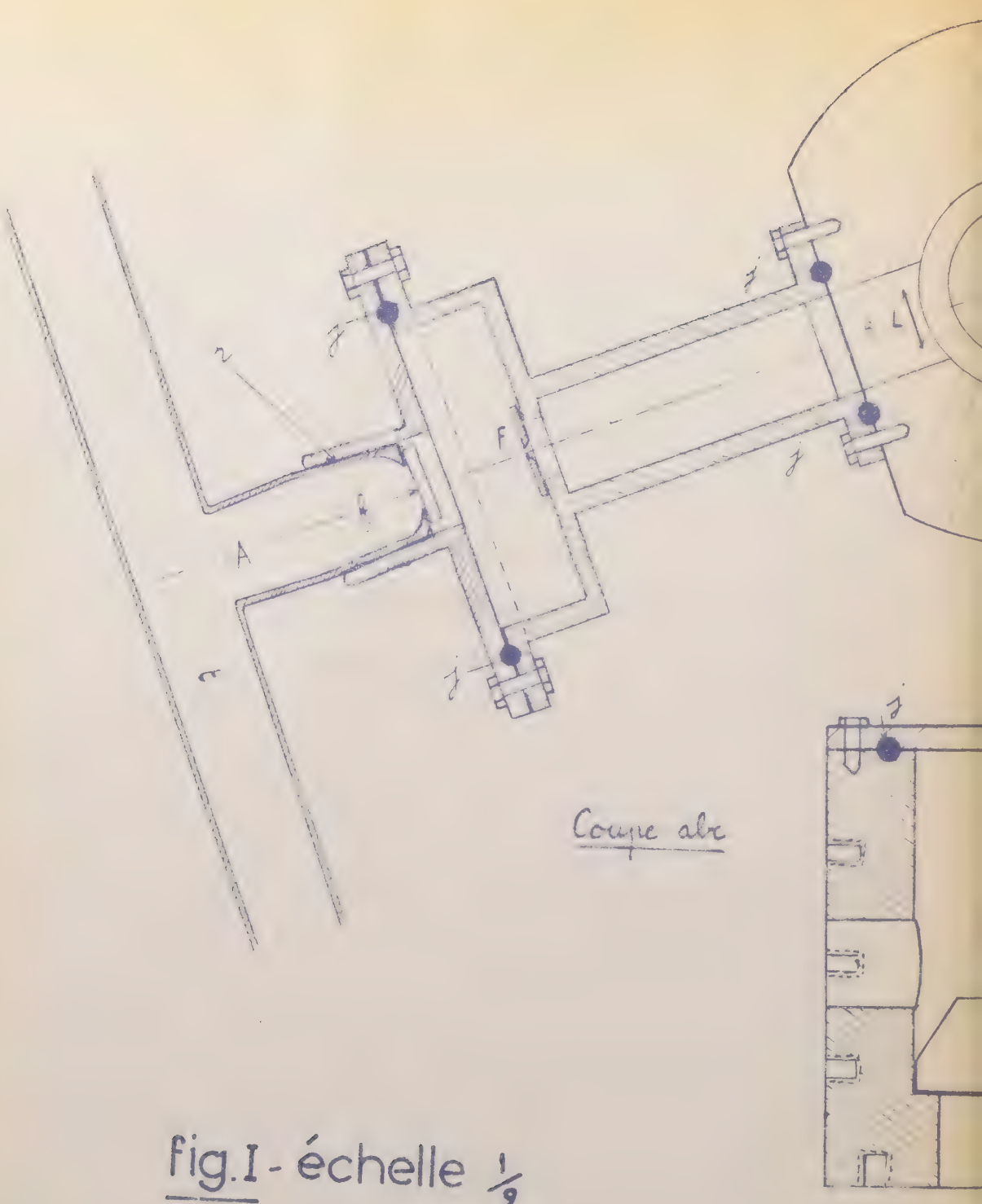
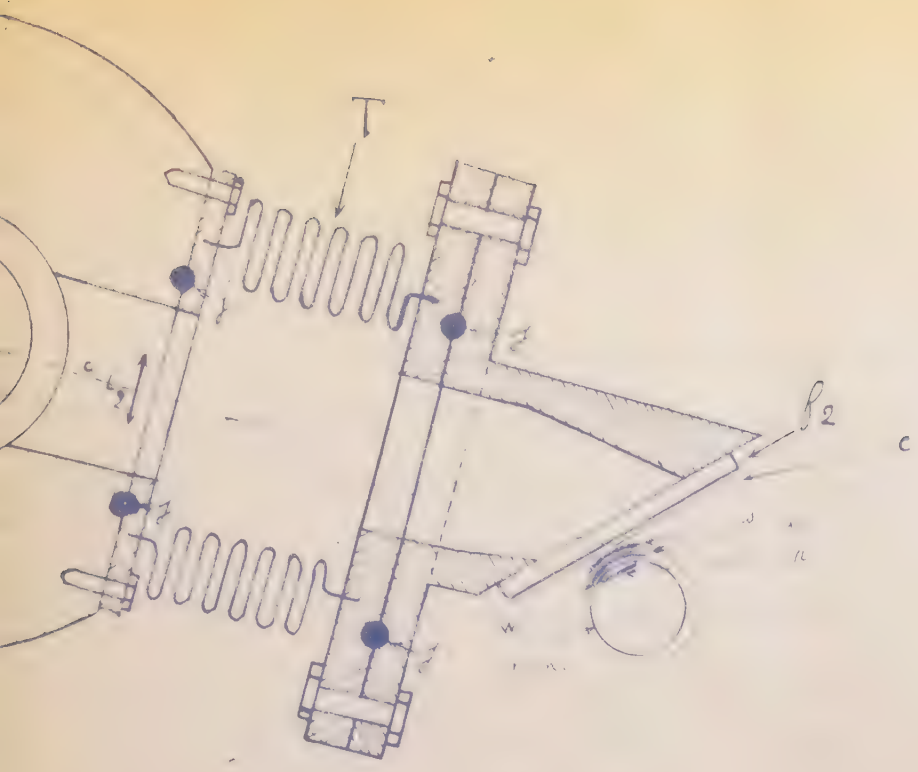


fig.I - échelle 1/2

V

SCHEMA DU SP



CTROGRAPHE

Légende

t. tube à décharge

r rodage conique (à 10%) verre-métal

f_1 disque de fluorine

j joints toriques L. J. F.

F fente

L, L_2 lentilles de fluorine

Π [illegible] de fluorine – P [illegible]

T [illegible] en fluorine en forme

f_2 fenêtre de fluorine

c cache s écran fluorescent

e enveloppe du [illegible]

w filtre de gélatine (position du) [illegible]

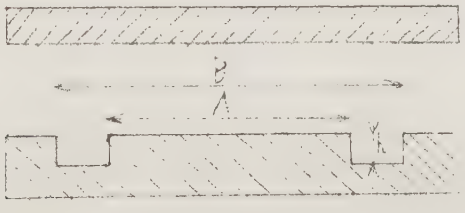
porte-prisme ; à sa partie inférieure on a pratiqué un orifice destiné à relier l'appareil au groupe de pompage.

- Un tube métallique souple en tombac (diamètre intérieur 270 mm) permettant le réglage, sous vide, du spectrographe.

Un objectif associé soit à une chambre photographique, soit à un récepteur photoélectrique.

Pour raccorder les différentes parties de l'appareil, tout en assurant l'étanchéité de l'ensemble, on a eu recours aux joints toriques L.J.F. (Le Joint Français) qui sont réalisés en caoutchouc spécial ne dégazant pas.

Les deux pièces en regard sont serrées métal contre métal par l'intermédiaire de boulons (voir schéma ci-dessous). Une seule d'entre elles porte une gorge de profil rectangulaire destinée à recevoir le joint torique (sans traces de graisse). Les cotes adoptées sont les suivantes :



h = 3/4 du diamètre de la corde du joint torique

A = diamètre de la bague du joint torique

A = A + 3 h

GROUPE DE POMPAGE.

On a eu recours à un ensemble de pompage BEAUDOUIN comportant :

- une pompe à palettes à deux étages de débit 3,5 m3/heure (1 litre/sec) sous la pression atmosphérique.

- une pompe secondaire à diffusion d'huile de silicone (DC 703) de débit 100 litres/sec. sous une pression de 10^{-4} mm de mercure ; elle s'amorce vers 10^{-1}mm de mercure ; ses parois métalliques sont refroidies par une circulation d'eau.

On interpose entre le spectrographe et la pompe secondaire un "piège" à air liquide dans le but d'empêcher les vapeurs d'huile de souiller l'optique de fluorine.

Une jauge électromagnétique BEAUDOUIN donne une valeur suffisamment précise de la pression résiduelle dans le spectrographe.

II. SOURCE DE RAYONNEMENT

On a choisi comme source un tube à décharge d'une puissance de 40 Watts à électrodes froides ; il est rempli de mercure à la pression de vapeur saturante (6.10^{-3}mm de mercure à 40°C.) et contient également de l'argon sous une pression de 6 mm de mercure. Ce tube, en pyrex, de diamètre intérieur 37 mm a les mêmes dimensions que les tubes fluorescents commerciaux de 40 Watts, mais il ne porte pas de revêtement fluorescent (voir figure I).
On a soudé dans sa partie centrale, une tubulure latérale terminée par un rodage conique mâle ; à l'extrémité de ce dernier est prévu un rodage plan (en forme de couronne) sur lequel est fixée la fenêtre de fluorine.

Ce disque de 20 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur est collé au moyen d'araldite type 101 sur la surface rodée : cette colle étanche au vide, résiste à la chaleur, au moins jusqu'à 100°C.

La décharge s'amorce à partir de 1200 volts et l'intensité maximale du courant qui traverse le tube est de 500 mA. Avant de commencer les mesures, on a pris soin de mettre le tube en fonctionnement pendant une cinquantaine d'heures ; on sait, en effet, qu'il se produit une évolution du tube à décharge, surtout au cours des premières heures de son fonctionnement. Au bout de cinquante heures le régime est à peu près stabilisé.

On règle l'intensité du courant dans le tube au moyen d'un autotransformateur variable disposé dans le circuit primaire du transformateur d'alimentation du tube. Un stabilisateur METHOX régularise la tension du réseau.

Un thermocouple sensible (0,041 mV par degré C.) permet de repérer la température de l'enveloppe à l'endroit où l'on vise la décharge (en A sur le schéma).

III. RECEPTEUR UTILISE.

Le spectrographe précédemment décrit a été transformé en spectrophotomètre photoélectrique, car les premiers essais de spectrophotométrie photographique

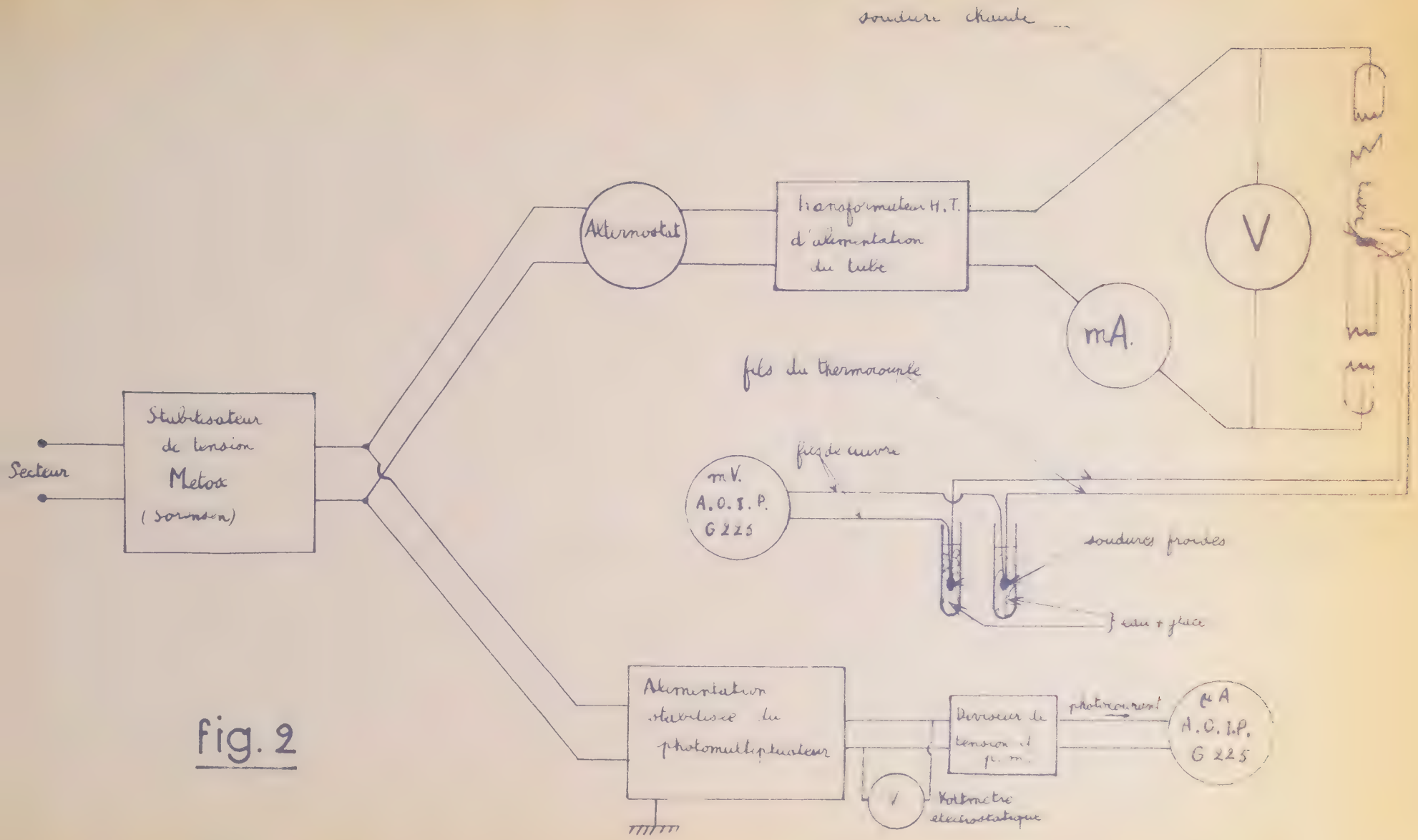


fig. 2

schéma du montage électrique

appliquée au problème étudié ont montré que cette méthode serait d'un emploi difficile dans le cas considéré.

On a substitué à la plaque photographique une lame de fluorine à faces planes et parallèles disposée exactement dans le plan où se trouvait initialement la plaque. Ainsi le rayonnement ultraviolet peut émerger de l'instrument ; il est reçu sur une couche fluorescente comme il sera indiqué plus loin. L'intensité du rayonnement de fluorescence est mesurée au moyen d'un photomultiplicateur I P 21 de la R.C.A. dont le maximum de sensibilité est situé vers 4200 Å.

EVALUATION DU RAPPORT DES INTENSITES DES RADIATIONS EXCITATRICES $\lambda = 1850$ Å ET $\lambda = 2537$ Å RECUES PAR LA SUBSTANCE FLUORESCENTE ETUDIEE.

On a mesuré, au niveau de la couche fluorescente étudiée, c'est-à-dire après traversée du système dispersif, le rapport des intensités des radiations $\lambda = 1850$ Å et $\lambda = 2537$ Å émises par le tube à vapeur de mercure décrit précédemment. La méthode spectrophotométrique utilisée est la suivan te.

PRINCIPE DE LA METHODE.

On sait que le rayonnement de fluorescence du salicylate de sodium a la même composition spectrale lorsque l'excitation a lieu par les radiations $\lambda = 1850$ Å et $\lambda = 2537$ Å. Et, de plus, (10 à 30) le rendement quantique de fluorescence est constant dans un large domaine (de 900 Å à 3400 Å). Cette proprieté nous permet, en excitant le fluorescence de ce produit à l'aide des deux radiations prises séparément, de transformer le problème de photométrie hétérochrome en un problème de photométrie homochrome. Il suffit de mesurer au moyen d'un récepteur photoélectrique le rapport des intensités du rayonnement de fluorescence du salicylate, lorsqu'il est excité, soit par la radiation $\lambda = 1850$ Å, soit par la radiation $\lambda = 2537$ Å.

OBTENTION DES ECRANS FLUORESCENTS.

Les dépôts de salicylate ont été réalisés sur des écrans de terphane (équivalent français du Mylar américain) d'épaisseur 40 μ . On a choisi comme support ce film polyester (polytérephtalate d'éthylène) car il jouit de certaines qualités indispensables pour obtenir des couches fluorescentes d'épaisseur constante (haute résistance mécanique, insolubilité dans l'alcool, bonne tenue à la température, bonne stabilité dimensionnelle). Il est de plus parfaitement transparent dans le visible et totalement opaque aux radiations 1850 Å et 2537 Å. Ainsi le rayonnement de fluorescence du salicylate de sodium est entièrement transmis alorsqu'au contraire le flux ultraviolet résiduel qui n'aurait pas été absorbé par la poudre est éliminé. Enfin le terphane ne présente pas de fluorescence propre sous l'action des deux radiations de résonance du mercure,

Les dépôts de salicylate sous forme de très petits cristaux sont obtenus à partir d'une solution saturée dans l'alcool éthylique. Au moyen d'un pulvérisateur muni d'un brise-jet (figure 3), on forme un brouillard constitué seulement de très fines goutelettes. Ce brouillard se dépose sur l'écran de terphane que l'on a disposé à l'ouverture d'un four. La température de l'écran est choisie de manière que la vaporisation des goutelettes soit instantanée. Les cristaux de salicylate obtenus dans ces conditions sont très fins et ils ont des dimensions sensiblement constantes. Il est alors possible de réaliser des dépôts bien homogènes

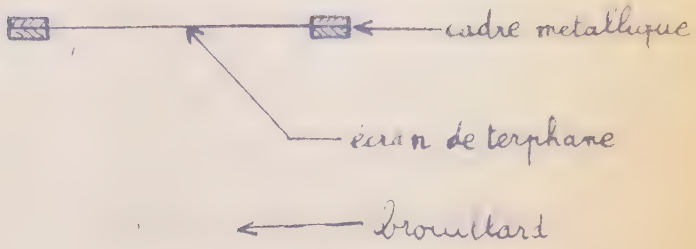
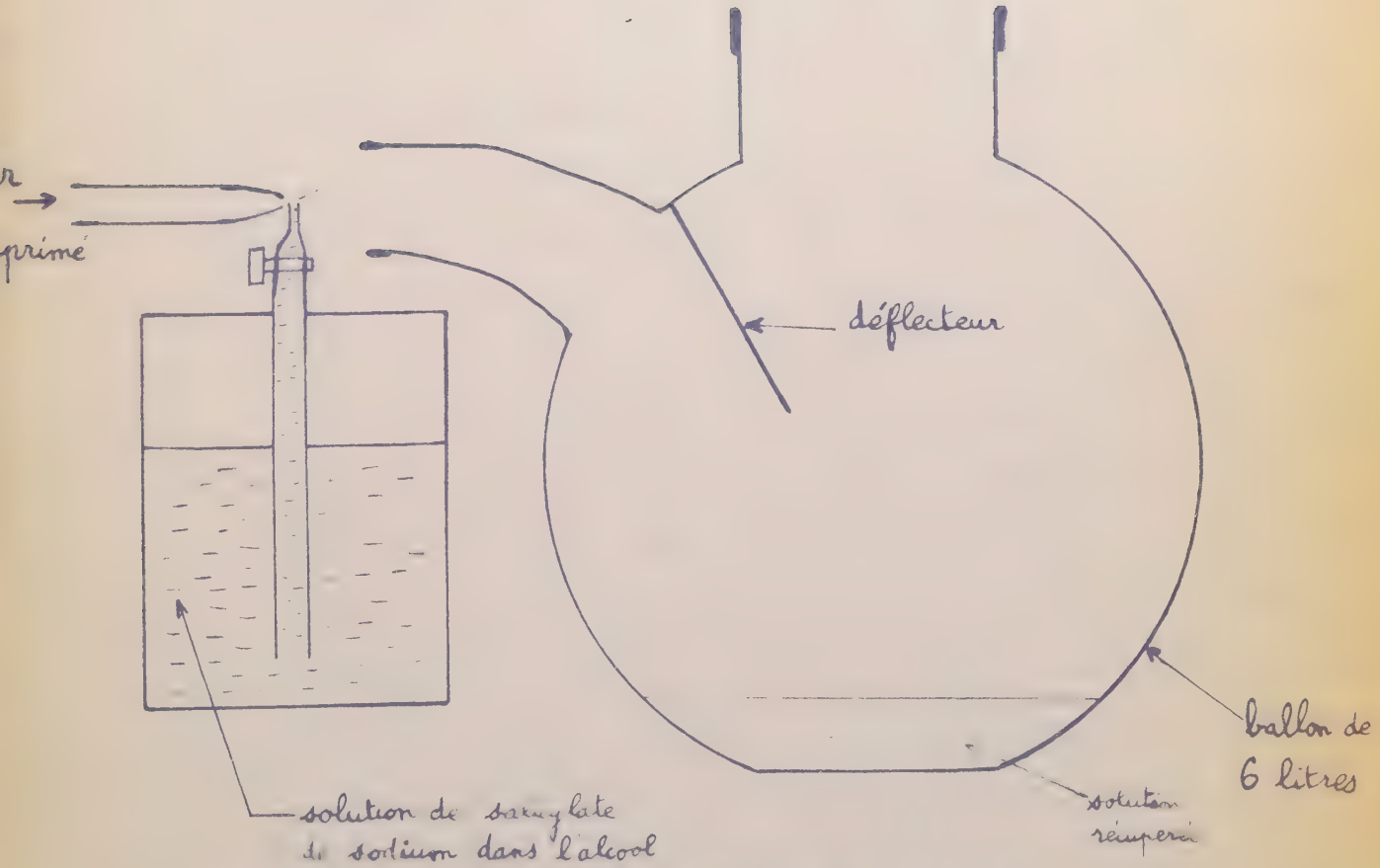


fig. 3



Dispositif d'obtention des dépôts de salicylate

si l'on déplace lentement l'orifice du pulvérisateur devant l 'écran pour recouvrir toute la surface. Les dépôts de microcristaux ont une épaisseur sensiblement constante et ils se sont révélés satisfaisants. Pour connaître la masse desalicylate en mg/cm2, il suffit de peser l'écran avant et après l'opération qui vient d'être décrite.

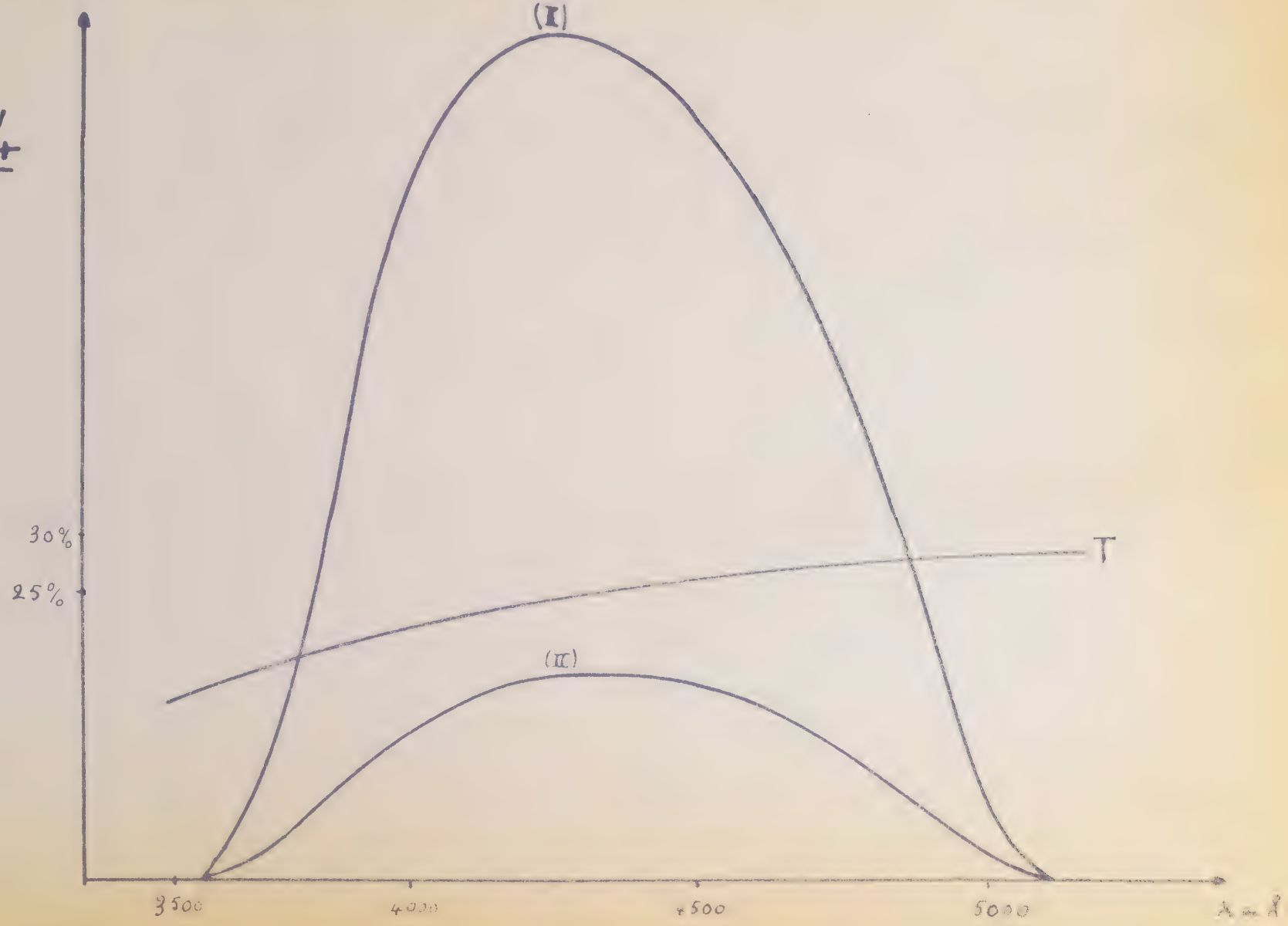
On a choisi l'épaisseur des dépôts de manière que le rayonnement ultraviolet soit absorbé à peu près en totalité, c'est-à-dire au moins à 99 %, et qu'en même temps la lumière de fluorescence transmise soit aussi intense que possible. Des dépôts de 1 à 5 mg/cm2 répondent à ces exigences.

METHODE DE MESURE.

Une des principales difficultés de la mesure du rapport des intensités des raies $\lambda = 1850$ Å et $\lambda = 2537$ Å provient du fait que ces intensités ne sont pas du même ordre de grandeur et par conséquent non directement comparables. On a donc été conduit à affaiblir le rayonnement de fluorescence dû à 2537 Å par un écran absorbant de gélatine (filtre Wratten de Kodak) de densité 0,62 pour le maximum d'intensité de la bande d'émission du salicylate. La densité de ce filtre a été mesurée pour chaque longueur d'onde au moyen du spectrophotomètre LERES. On constate que ce filtre n'est pas rigoureusement neutre (figure 4). Pour obtenir la valeur exacte de la transmission globale du filtre on a tracé, à partir de la courbe d'émission de fluorescence du salicylate (courbe I, figure 4) et de

Spectre de fluorescence du salicylate

fig. 4



celle représentant la transmission du filtre (T), et ceci point par point, la courbe (II) obtenue en faisant le produit des ordonnées des courbes (I) et (II) ; le rapport des aires comprises entre ces courbes et l'axe des abscisses donne la valeur de la transmission globale du filtre. Les surfaces ont été mesurées à environ 0,5 % près à l'aide d'un planimètre. On a trouvé pour la transmission globale 24,37 %, au lieu de 24 % (= densité de 0,62). La largeur de fente (6/100 mm) a été choisie telle que la radiation $\lambda = 1850$ Å émise par le tube sous son plus bas régime produise une émission suffisante pour permettre une mesure au photomultiplicateur en utilisant la plus grande sensibilité du microampèremètre A.O.I.P. G 225 (sensibilité 0,75 μA pour 150 mm).

La tension appliquée au phototube a été choisie assez basse (880 Volts) pour limiter le courant d'obscurité à une valeur très faible. On s'est arrangé, en outre, à ce que les photocourants débités ne dépassent pas 4 μ A. Dans ces conditions la proportionnalité de l'intensité au flux est assurée.

Le photomultiplicateur est à l'abri de la lumière dans une enveloppe de cuivre noirci, percée d'une fente à la hauteur de la photocathode. L'écran fluorescent de salicylate est appliqué contre la fente. Le filtre Wratten est glissé entre la paroi interne de la boîte et la fenêtre du photomultiplicateur dans les mesures faites sur la radiation $\lambda = 2537$ Å.

que dans le cas de la couche la plus épaisse, le flux de lumière de fluorescence transmis est plus faible, ce qui montre qu'une couche de 2,5 mg/cm2 absorbe déjà totalement le rayonnement excitateur. Par ailleurs, l'épaisseur de la couche ne semble pas, dans les conditions ci-dessus, avoir d'influence sur la valeur du rapport du flux de 1850 Å à celui de 2537 Å.

Enfin, après avoir terminé les expériences relatives aux rendements quantiques de fluorescence, on a déterminé à nouveau le rapport des flux des deux radiations excitatrices, toujours au moyen du salicylate, pour s'assurer que le tube à décharge n'avait pas évolué de façon appréciable ; les valeurs du tableau IV montrent que ceci est effectivement vérifié.

Les tableaux suivants donnent le rapport des flux reçus par la couche de salicylate pour les deux raies λ = 1850 Å et λ = 2537 Å.

Résultats :

Chaque résultat indiqué est en fait la moyenne de trois séries de mesures.

Pour 2537 Å, le flux est celui que l'on obtiendrait en l'absence du filtre absorbant.

TABLEAU I

Expériences faites sans circulation d'azote, avec une couche de salicylate de sodium de masse par unité de surface 2,5 mg/cm2. - fig..5 -

Intensité du photocourant en μA (en faisant la correction de lumière parasite)	1850 Å	0,330	0,412	0,500	0,590	0,640
	2537 Å	5,59	7,25	9,53	11,39	13,35
Intensité du courant traversant le tube en mA		200	250	300	350	380
Densité du courant en mA/cm^2		18,6	23,3	27,9	32,6	35,3
Température en 0°C		23,3	24,3	25,6	26,3	27
Rapport des nombres de quanta émis par la poudre fluorescente sous excitation par les radiations λ = 1850 A et λ = 2537 A $q = \frac{n_{1850}}{n_{2537}}$ en %		5,90	5,68	5,25	5,17	4,79
$\frac{\text{flux 1850}}{\text{flux 2537}}$ en %		8,1	7,8	7,2	7,1	6,7
		8,2(§)	7,9	7,3	7,2	6,8

TABLEAU II

Expériences faites avec circulation d'azote, avec une couche de salicylate de sodium de masse par unité de surface 2,5 mg/cm^2. - fig. 6 -

Intensité du photocourant (en faisant la correction de lumière parasite)	1850	0,310	0,406	0,493	0,577	0,625
	2537	5,12	7,04	8,99	10,96	12,80
Intensité du courant traversant le tube, en mA		200	250	300	350	380
Densité de courant en mA/cm2		18,6	23,3	27,9	32,6	35,3
$q = \frac{n_{1850}}{n_{2537}}$ en %		6,06	5,76	5,48	5,26	4,88
flux 1850 / flux 2537 en %		8,3	7,9	7,5	7,2	6,7
		8,4 (§)	8,0	7,6	7,3	6,8

Les écarts entre les deux séries de mesure (avec et sans circulation d'azote) sont inférieurs aux écarts entre deux mesures d'une même série. On trouve dans ce dernier cas des écarts maxima de ± 5 %.

(§) En tenant compte du fait que le filtre n'est pas neutre, la transmission "globale" est de 24,37 % au lieu de 24 %.

TABLEAU III

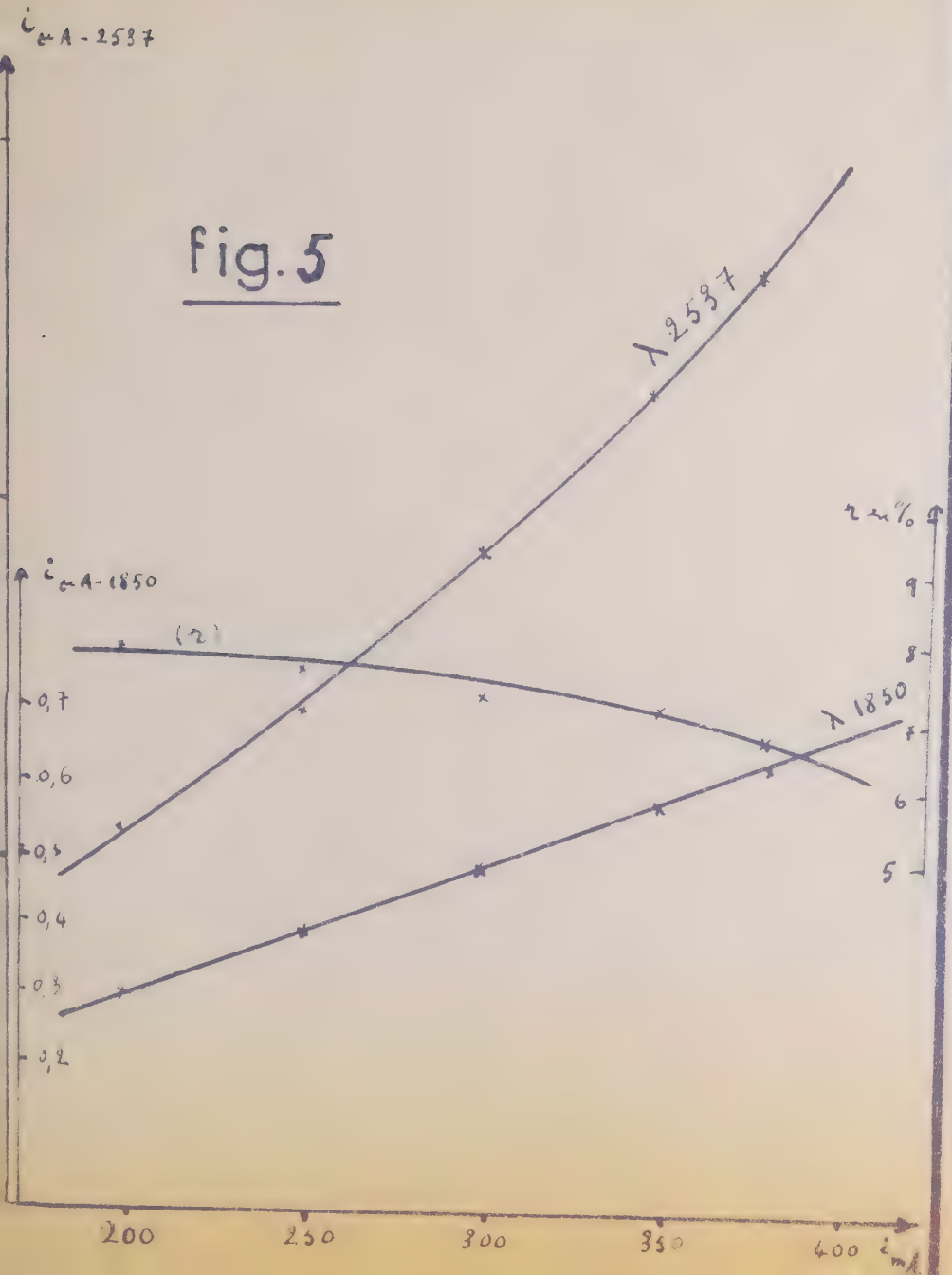
Expériences faites sans circulation d'azote, avec une couche de salicylate de sodium de masse par unité de surface 5 mg/cm^2. - fig 7 -

Intensité du photocourant en μ A, en faisant la correction de lumière parasite — 1850 Å	0,275	0,371	0,458	0,532	0,592
2537 Å	4,690	6,420	8,561	10,95	12,31
Intensité du courant traversant le tube en mA	200	250	300	350	375
$q = \frac{n_{1850}}{n_{2537}}$	5,87	5,78	5,35	4,87	4,80
$r = \frac{\text{flux de 1850}}{\text{flux de 2537}}$	8,0	7,9	7,3	6,7	6,6

TABIEAU IV

Expériences faites sans circulation d'azote, avec une couche de salicylate de sodium de masse par unité de surface 2,5 mg/cm^2. - fig. 8 -

Intensité du photocourant en μA, en faisant la correction de lumière parasite	1850 Å	0,310	0,409	0,485	0,590	0,630
	2537 Å	5,22	7,20	9,15	11,47	13,13
Intensité du courant traversant le tube en mA		200	250	300	350	375
$q = \frac{n_{1850}}{n_{2537}}$		5,94	5,68	5,30	5,19	4,80
$r = \frac{\text{flux de 1850}}{\text{flux de 2537}}$		8,1	7,9	7,3	7,1	6,6


i µA - 2537
fig. 5
λ 2537
i µA - 1850
(2)
λ 1850
2 m %
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
9
8
7
6
5
200
250
300
350
400

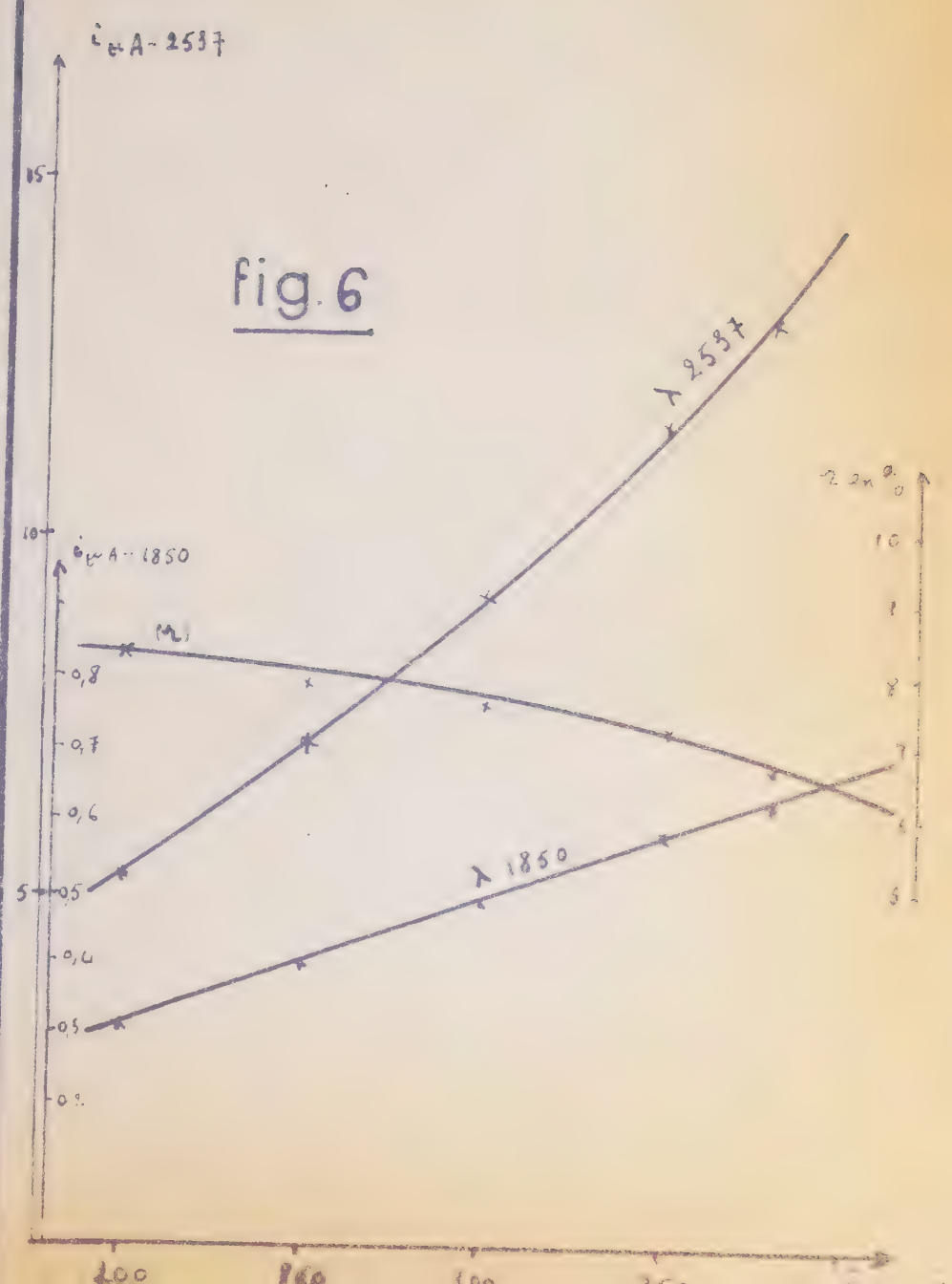

i µA - 2537
fig. 6
λ 2537
i µA - 1850
(2)
λ 1850
2 m %
15
10
5
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0 %
200
250

fig. 7

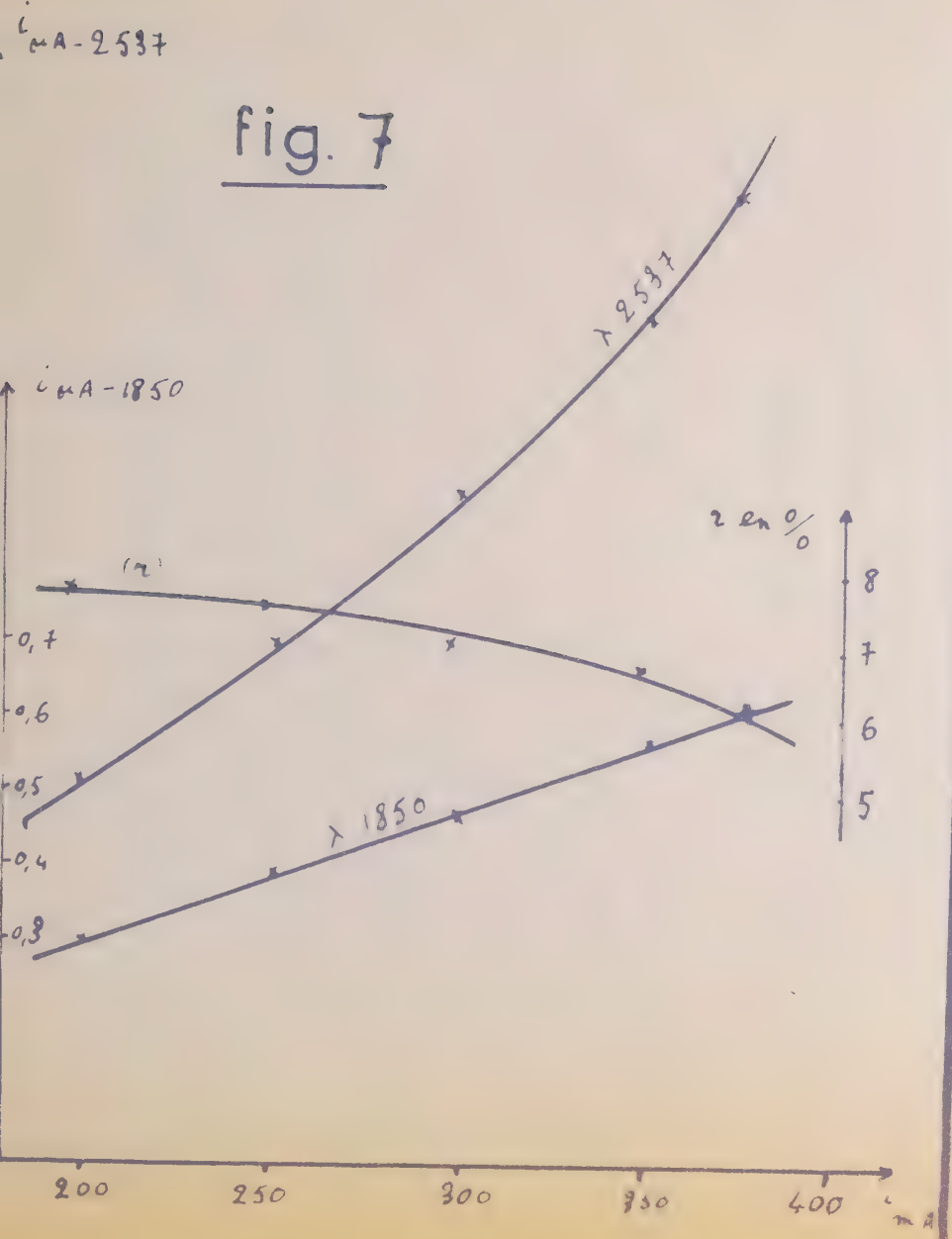
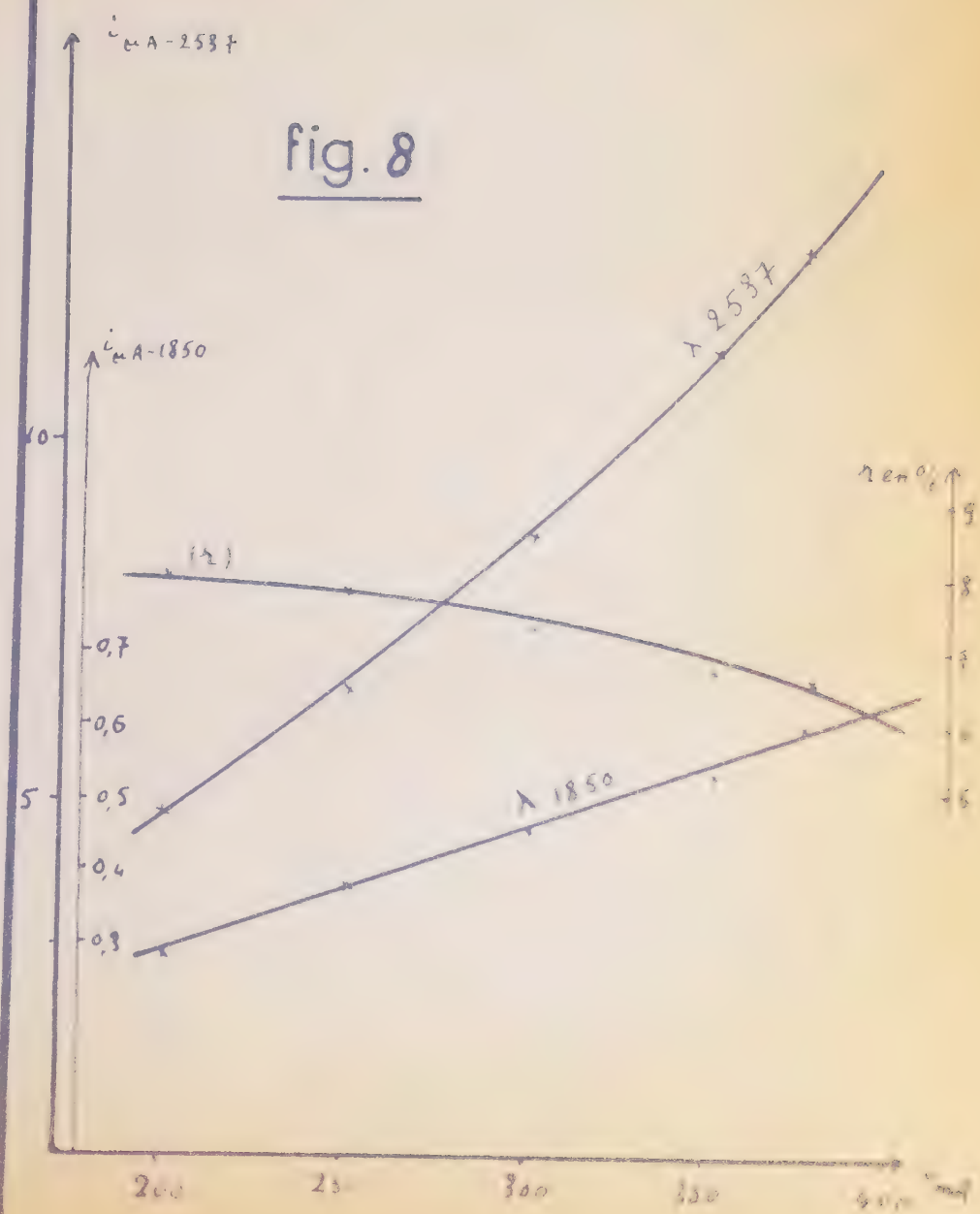

$i_{\mu A}$-2537
$i_{\mu A}$-1850
λ 2537
λ 1850
(r)
r en %
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
8
7
6
5
200
250
300
350
400
mA

fig. 8


$i_{\mu A}$-2537
$i_{\mu A}$-1850
λ 2537
λ 1850
(r)
r en %
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
10
5
9
8
7
6
200
250
300
350
400
mA

VARIATIONS RELATIVES DES INTENSITES DES RADIATIONS $\lambda = 1850$ Å ET $\lambda = 2537$ Å EN FONCTION DE LA DENSITE DE COURANT TRAVERSANT LE TUBE A DECHARGE.

Les mesures décrites précédemment permettent d'étudier l'influence de la densité de courant sur l'intensité des deux raies de résonance du mercure. Les courbes des figures 5 à 8 ont été construites en portant en abscisse l'intensité du courant du tube à décharge et en ordonnée la valeur du photocourant.

INFLUENCE DE LA DENSITE DE COURANT SUR L'INTENSITE DE LA RAIE 1850 Å

L'examen des courbes montre que, dans le domaine étudié, c'est-à-dire pour des densités de courant allant de 20 à 40 mA/cm2, l'intensité de la radiation $\lambda = 1850$ Å croît linéairement avec la densité de courant traversant le tube à décharge.

Cette dépendance linéaire peut être considérée (4) comme une preuve du mécanisme simple de l'excitation de la radiation $\lambda = 1849{,}57$ Å qui, rappelons-le, correspond à la transition $6\,^{I}P_{I} - 6\,^{I}S_{0}$ (6,67 eV). Le nombre d'excitations du niveau $6\,^{I}P_{I}$ à partir du niveau $6\,^{I}S_{0}$ serait proportionnel à la concentration des électrons qui croît approximativement d'une façon linéaire avec l'intensité de courant. En l'absence de processus secondaires, l'intensité de la radiation émise est directement proportionnelle au nombre d'exci-

tations, ce qui en première approximation, expliquerait l'aspect rectiligne de la courbe représentative du phénomène dans l'intervalle des densités de courant étudié.

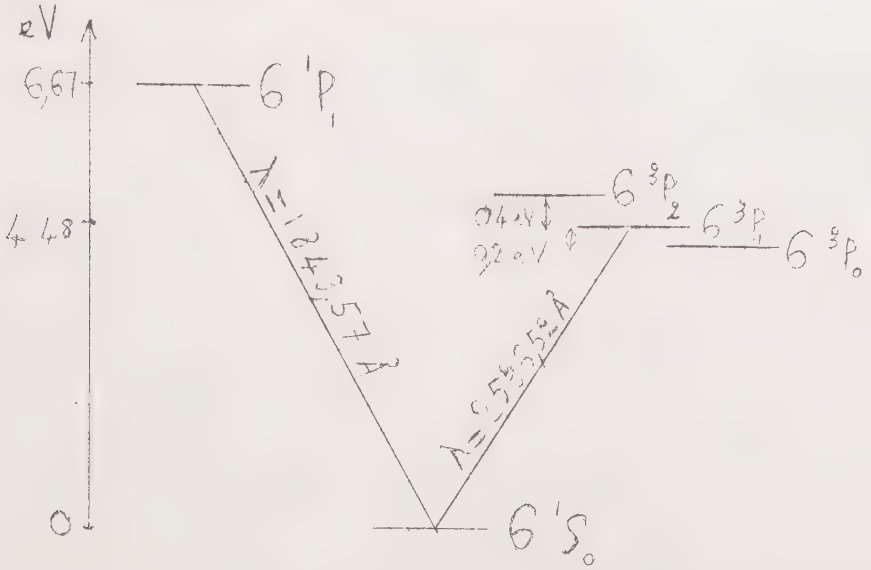
INFLUENCE DE LA DENSITE DE COURANT SUR L'INTENSITE DE LA RAIE 2537 Å

La courbe représentant l'intensité de la radiation $\lambda = 2537$ Å en fonction de la densité de courant traversant le tube a une allure parabolique. Il apparait logique de penser que ce fait dénote un mécanisme d'excitation de cette radiation plus complexe que celui qui a été envisagé pour la radiation $\lambda = 1850$ Å. Il l'est d'autant plus que les courbes représentant les variations d'intensité de cette raie changent de forme avec la pression de vapeur de mercure (4).

Rappelons que cette radiation de $\lambda = 2536{,}52$ Å comporte cinq composantes hyperfines et correspond à la transition $6^3P_I - 6^1S_0$(4,48 eV).

Par ailleurs (31-32) il a été établi que la production de la radiation $\lambda = 2537$ Å dans les tubes luminescents ne peut être expliquée si l'on fait abstraction des états quasi métastables 6^3P_0 et 6^3P_2. En effet, la probabilité pour que ces niveaux interviennent est très grande si l'on remarque la proximité des niveaux 6^3P_0 et 6^3P_2 par rapport au niveau 6^3P_I (voir schéma page suivante).

Schéma des niveaux énergétiques essentiels de l'atome de Hg.



Le mécanisme d'excitation de la radiation $\lambda = 2537$ Å est donc vraisemblablement complexe. Actuellement on ne connait pas d'explication satisfaisante pour les divers phénomènes concernant cette radiation.

INFLUENCE DE LA DENSITE DE COURANT SUR LE RAPPORT

$$r = \frac{\text{FLUX } 1850 \text{ Å}}{\text{FLUX } 2537 \text{ Å}}$$

L'examen des courbes montre que ce rapport décroît lorsque la densité de courant augmente. Ce résultat est en accord avec les résultats des travaux de BUTAEVIA et FABRIKANT (4) sur "l'influence des paramètres de décharge sur l'intensité des raies de résonance du mercure $\lambda = 1850$ Å et $\lambda = 2537$ Å"

Cela peut d'ailleurs se prévoir facilement : dans le domaine étudié, en effet, l'intensité de la radiation $\lambda = 2537$ Å augmente plus vite que la densité de courant (allure parabolique de la courbe) alors que l'intensité de

la radiation $\lambda = 1850$ Å croît proportionnellement au courant.

On n'a pas déterminé la valeur du rapport des intensités des raies émises par le tube. Le rapport des flux mesurés est nettement inférieur à celui qu'à trouvé BARNES (6) dans des conditions de fonctionnement du tube comparables mais par une méthode différente de celle utilisée ici. (Barnes utilise des phototubes à cathode en nickel recouvert, soit de tellure pour $\lambda = 1850$ Å, soit de cadmium pour $\lambda = 2537$ Å). Il est possible que la colonne de vapeur de mercure non excitée, présente dans la tubulure latérale, diminue la valeur de ce rapport, l'absorption étant plus grande pour la radiation $\lambda = 1850$ Å que pour la radiation $\lambda = 2537$ Å. En tout cas, la géométrie des faisceaux dans le spectrographe n'étant pas la même pour les deux radiations, puisque les lentilles ne sont pas achromatiques, on ne peut déduire des résultats obtenus la valeur du rapport des intensités des deux radiations dans la colonne du tube à décharge.

2e PARTIE

ETUDE DE LA VARIATION, EN FONCTION DU TEMPS, DES VALEURS INSTANTANEES DU COURANT, DE LA TENSION ET DE L'INTENSITE DU RAYONNEMENT.

La source, constituée par le tube à vapeur de mercure sous basse pression, étant alimentée en courant alternatif à la fréquence du secteur, le photocourant que l'on mesure est par conséquent modulé. On a examiné la variation, au cours d'une période, des grandeurs électriques définissant la source, celle de l'intensité des radiations de résonance du mercure et enfin celle de l'intensité du rayonnement de fluorescence.

Cette étude a été faite en utilisant un oscillographe TEKTRONIX, type 545, muni d'un commutateur électronique (fréquence de commutation : 100 KHz)

Etude des variations de courant et de tension du tube à décharge en fonction du temps.

On a enregistré simultanément les oscillogrammes donnant les variations de la tension et du courant. On constate que ce dernier a la forme d'une sinusoïde très légèrement déformée (fig. 1 et 2).

Si l'on compare les ondes de tension et de courant on constate deux faits :

- les deux courbes ne présentent pas de déphasage décelable ; s'il en existe un, l'écart entre les instants où le courant et la tension s'annulent est certainement inférieur à 10^{-4} seconde.

- alors que les deux alternances de la courbe de tension sont identiques, on remarque une légère dissymétrie entre celles de la courbe de courant ; cette dissymétrie a vraisemblablement son origine dans une dissymétrie du tube, et plus particulièrement des électrodes.

Etude des radiations de résonance du mercure.

Pour étudier la variation au cours d'une période de l'intensité des radiations $\lambda = 1850$ Å et $\lambda = 2537$ Å, on a eu recours à un photomultiplicateur 7200 de la R.C.A. à enveloppe de quartz. On peut ainsi enregistrer les variations relatives de l'intensité de chacune des deux raies de résonance du mercure, sans avoir recours à une substance fluorescente. Le photocourant débité par la tube a été limité à 5 µA. au maximum ; ce courant traverse une résistance de précision de 100 KΩ aux bornes de laquelle est branché l'oscillographe. On enregistre simultanément le courant traversant le tube à décharge.

Les oscillogrammes représentés sur les figures 3, 4, 5 et 6 montrent que les courbes relatives aux radiations $\lambda = 1850$ Å et $\lambda = 2537$ Å ont la même forme, elles ont naturellement une fréquence double de celle du secteur, soit 100 Hz.

On remarque notamment que le photocourant s'annule en même temps que l'intensité du courant du tube à décharge, aussi bien pour la radiation $\lambda = 1850$ Å que pour la radiation $\lambda = 2537$ Å. Cependant, on note un léger retard de phase du maximum d'intensité des deux radiations par

rapport au maximum de l'intensité du courant traversant le tube. On note également la présence d'un bruit de fond relativement important que l'on n'a pu éliminer malgré les précautions prises (blindages électrostatique et électromagnétique du phototube) et dont l'amplitude croît avec le photocourant. On réduit beaucoup ce bruit de fond en introduisant un filtre dans le circuit ; toutefois on déforme en même temps l'onde qui n'est pas rigoureusement sinusoïdale, car on supprime ainsi certains de ses harmoniques.

L'oscillogramme de la figure 5 a été obtenu au moyen d'un filtre passe-bas, dont la limite se situe vers 1 KHz. et qui n'introduit pas une trop forte perturbation dans la courbe. On observe nettement pour la radiation $\lambda = 2537$ Å une alternance dans les amplitudes du photocourant. Cette dissymétrie est d'ailleurs beaucoup plus marquée sur le photocourant que sur l'onde de courant du tube à décharge. Il est possible que ceci s'explique par le fait que l'intensité de la radiation $\lambda = 2537$ Å est approximativement proportionnelle au carré de la densité de courant dans le domaine étudié.

Variation de l'émission de fluorescence du silicate de calcium, du silicate de zinc et de l'halophosphate au cours d'une période du courant.

Après avoir déterminé les courbes donnant les variations en fonction du temps des radiations excitatrices on a fait la même opération pour l'émission de fluorescence de quelques produits étudiés : le silicate de calcium

activé au plomb et au manganèse, l'orthosilicate de zinc activé au manganèse et l'halophosphate de calcium activé à l'antimoine et au manganèse.

Pour cette étude nous avons utilisé à nouveau le photomultiplicateur R.C.A. IP21 à enveloppe de verre et [redacted] substitué au galvanomètre de mesure la résistance de charge de 100 KΩ associée à l'oscillographe. L'écran fluorescent constitué par un dépôt de produit étudié sur terphane est placé devant le photomultiplicateur comme il a été indiqué au début. On constate, que dans le cas du silicate, (fig. 7 et 8) la lumière de fluorescence est modulée à la fréquence 100 et que son intensité s'annule pratiquement en même temps que le courant traversant le tube. On retrouve le léger retard de phase du maximum de l'onde de fluorescence par rapport au maximum de l'onde de courant du tube déjà signalé plus haut.

Par ailleurs on a répété la même expérience en introduisant, entre le photomultiplicateur et la couche de silicate de calcium un filtre ne laissant passer que la bande rouge. Dans les deux cas (avec ou sans filtre) les résultats obtenus sont identiques.

Les mêmes expériences ont été faites en substituant au silicate de calcium, d'abord l'orthosilicate de zinc, puis ensuite l'halophosphate de calcium. On retrouve exactement les mêmes résultats dans les trois cas.

Il n'y a donc pas, pour ces produits, de rémanance de la fluorescence décelable.

Légende de la figure 9.

a et b :oscillogramme de la tension et du courant

c et d :oscillogrammes relatifs à 2537 Å.

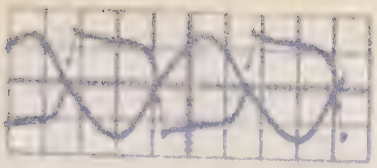
e :oscillogramme relatif à 2537 Å (avec filtre passe-bas)

f :oscillogramme relatif à 1050 Å.

f' :oscillogramme relatif au silicate de calcium(sans filtre)

h :oscillogramme relatif au silicate de calcium(avec filtre)

Fig. 9



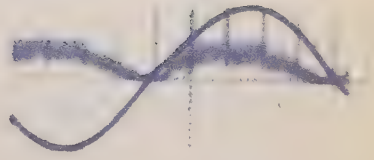
a

b

c

d

e



f

g

h

Comparaison pour diverses substances luminescentes des intensités de fluorescence sous excitation par les radiations $\lambda = 1850$ Å et $\lambda = 2537$ Å.

Principe de la méthode.

Il est possible de déterminer le rapport ρ du nombre de quanta émis par la substance fluorescente au nombre de quanta UV qu'elle reçoit, sous excitation, soit par la radiation $\lambda = 1850$ Å, soit par la radiation $\lambda = 2537$ Å si l'on connait le rapport des intensités de ces deux raies.

On se propose donc de déterminer la quantité $\rho = \frac{\rho_1}{\rho_2}$

ρ_1 étant le rapport du nombre de quanta de fluorescence émis par la substance au nombre de quanta de la radiation $\lambda = 1850$ Å qu'elle reçoit.

et ρ_2 le même rapport quand la radiation excitatrice est la raie 2537 Å.

Il faut noter que ρ_1 et ρ_2 ne sont pas les rendements quantiques que l'on définit comme étant le rapport du nombre de quanta émis au nombre de quanta absorbés. Or, nous ne connaissons que le rapport du nombre de quanta incidents pour les deux radiations $\lambda = 1850$ Å et $\lambda = 2537$ Å.

Le nombre peut cependant représenter le rapport des rendements quantiques de fluorescence η_1 et η_2 de produits excités par les radiations $\lambda = 1850$ Å et $\lambda = 2537$ Å si le facteur de réflexion diffuse est le même pour les deux raies. En tout cas, certaines expériences faites comme il sera indiqué plus loin, montrent que l'absorption

des deux radiations est totale par les couches fluorescentes étudiées. Par la suite, nous désignerons par ρ la quantité définie plus haut qui caractérise les efficacités relatives des deux raies de résonance du mercure dans l'excitation de la fluorescence des substances étudiées.

Pour déterminer ρ on a adapté une méthode analogue à celle qui nous a permis, à l'aide du salicylate de sodium, de mesurer le rapport des intensités des deux raies de résonance. Au salicylate on a simplement substitué le produit examiné. En mesurant les photocourants dus à l'émission de la substance excitée par les radiations $\lambda = 1850$ Å ou $\lambda = 2537$ Å on peut en déduire le rapport cherché.

En effet, supposons que le produit reçoive, par unité de temps, n quanta de longueur d'onde $\lambda = 1850$ Å et p quanta de longueur d'onde $\lambda = 2537$ Å. Les nombres de quanta réémis sont respectivement n' et p' et :

$$n' = n\rho_1 \qquad p' = p\rho_2$$

Les photocourants i_1 et i_2 correspondants aux deux radiations sont proportionnels à n' et p' ce qui permet d'écrire

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{n'}{p'}$$

car le spectre d'émission est en général indépendant de la radiation excitatrice.

D'où $$\rho = \frac{n'}{p'} \cdot \frac{p}{n}$$

et finalement :

$$\rho = \frac{i_1}{i_2} \cdot \frac{p}{n}$$

Le rapport n/p a été déterminé pour différentes valeurs de l'intensité du courant ; d'où pour p/n les valeurs suivantes :

i_{mA}	200	250	300	350	375
p/n	16,7	17,3	18,7	19,0	20,2

Les différents produits fluorescents étudiés sont donnés dans la liste ci-dessous :

- tungstate de calcium
- tungstate de magnésium
- tungstate de calcium et de magnésium activé au plomb
- silicate de calcium activé au plombet au manganèse
- orthosilicate de zinc activé au manganèse
- orthosilicate de zinc béryllium activé au manganèse (trois échantillons dont la teneur en béryllium et en activateur croit régulièrement de l'échantillon I à l'échantillon 3)
- halophosphate de calcium activé à l'antimoine et au manganèse.

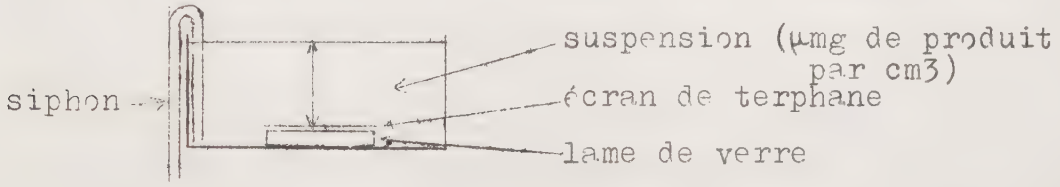
Obtention des dépôts de produits fluorescents.

L'écran fluorescent est constitué par un dépôt de la substance étudiée sur un support de terphane de 40 μ d'épaisseur. La masse de la couche est de l'ordre de 3 mg/cm2, sauf dans des cas spéciaux qui seront précisés plus loin.

Pour obtenir ce dépôt, on a utilisé une méthode différente de celle à laquelle on a eu recours dans le cas du salicylate.

Les produits étudiés étant insolubles dans l'alcool on a dû réaliser une suspension dans ce liquide et l'on procède par sédimentation de la façon suivante.

Sur une petite lame de verre bien propre, on met une goutte d'alcool, puis on y dépose l'écran de terphane grâce aux forces capillaires, ce dernier adhère parfaitement au support de verre. On place l'ensemble au fond d'un petit cristallisoir et l'on verse la suspension directement sur l'écran de terphane (voir schéma)



Si h est la hauteur du liquide au-dessus de l'écran (exprimée en centimètres) et si la suspension contient μ mg/cm3 de produit l'épaisseur du dépôt est alors μ h mg/cm2.

Une fois la sédimentation terminée, on siphone très lentement, puis on sèche le dépôt en le soumettant au rayonnement d'une lampe à incandescence.

Ce procédé nous a permis d'obtenir des couches bien homogènes.

Technique des mesures.

Toutes les mesures ont été effectuées à la température ordinaire (vers 18°C.) et l'on a opéré de la même façon que pour le salicylate de sodium. Les résultats relatifs à la radiation λ = 2537 Å sont ceux que l'on obtiendrait en l'absence de filtre. On a fait, comme

il a été indiqué plus haut, une correction de lumière parasite pour les deux radiations.

Dans chaque mesure on a tenu compte du fait que le filtre utilisé pour la radiation $\lambda = 2537$ Å n'est pas rigoureusement neutre. On a traçé la courbe d'émission et, comme pour le salicylate de sodium, on a fait une intégration graphique à l'aide d'un planimètre, afin de déterminer le facteur de transmission du filtre.

On a également étudié l'influence de l'épaisseur de la couche fluorescente et de celle de la grosseur des grains sur le rapport ρ . Pratiquement ce rapport est indépendant de ces deux facteurs comme on le verra plus loin.

Etude de quelques tungstates

Les tungstates sont luminescents à l'état pur, il n'est donc pas nécessaire qu'ils contiennent un activateur.

Nous avons étudié successivement deux tungstates de calcium, deux tungstates de magnésium (dans les deux cas l'origine des produits est différente) et un tungstate mixte de calcium et magnésium activé au plomb. Le plomb constitue une exception en excitant la fluorescence des tungstates car la plupart des métaux, sous forme d'impuretés, "empoisonnent" le produit fluorescent.

Excités par la radiation $\lambda = 2537$ Å, le tungstate de calcium donne lieu à une fluorescence de couleur bleue, celle du tungstate de magnésium est d'un bleu laiteux, enfin celle du tungstate mixte est également bleue.

La figure 10 donne les courbes d'émission de fluorescence de ces trois produits excités par 2537 Å. Elles ont été déterminées au moyen d'un spectrophotomètre photoélectrique étalonné.

On constate que le tungstate de calcium et magnésium activé au plomb possède une courbe d'émission voisine de celle du tungstate de calcium mais dont le maximum est déplacé vers les grandes longueurs d'onde par rapport à ce dernier.

Remarques à propos du filtre dans son utilisation avec le tungstate de calcium.

Si l'on examine la courbe de transmission du filtre

on s'aperçoit que les écarts par rapport à un filtre neutre sont surtout marqués (bien que restant faibles) du côté des courtes longueurs d'onde. Il en résulte que certaines corrections peuvent être nécessaires.

1°) Il faut tenir compte de la transmission, variable avec la longueur d'onde, du filtre, et déterminer sa transmission "globale" pour le rayonnement reçu. Ceci a été fait par intégration graphique comme il a été indiqué précédemment.

2°) L'introduction du filtre modifie donc légèrement la répartition spectrale relative de l'énergie du rayonnement étudié et ceci d'autant plus que l'émission se fait du côté du bleu. Or lla sensibilité du photomultiplicateur dépend de la longueur d'onde. On a donc essayé de déterminer si une correction était nécessaire pour tenir compte de ce deuxième phénomène.

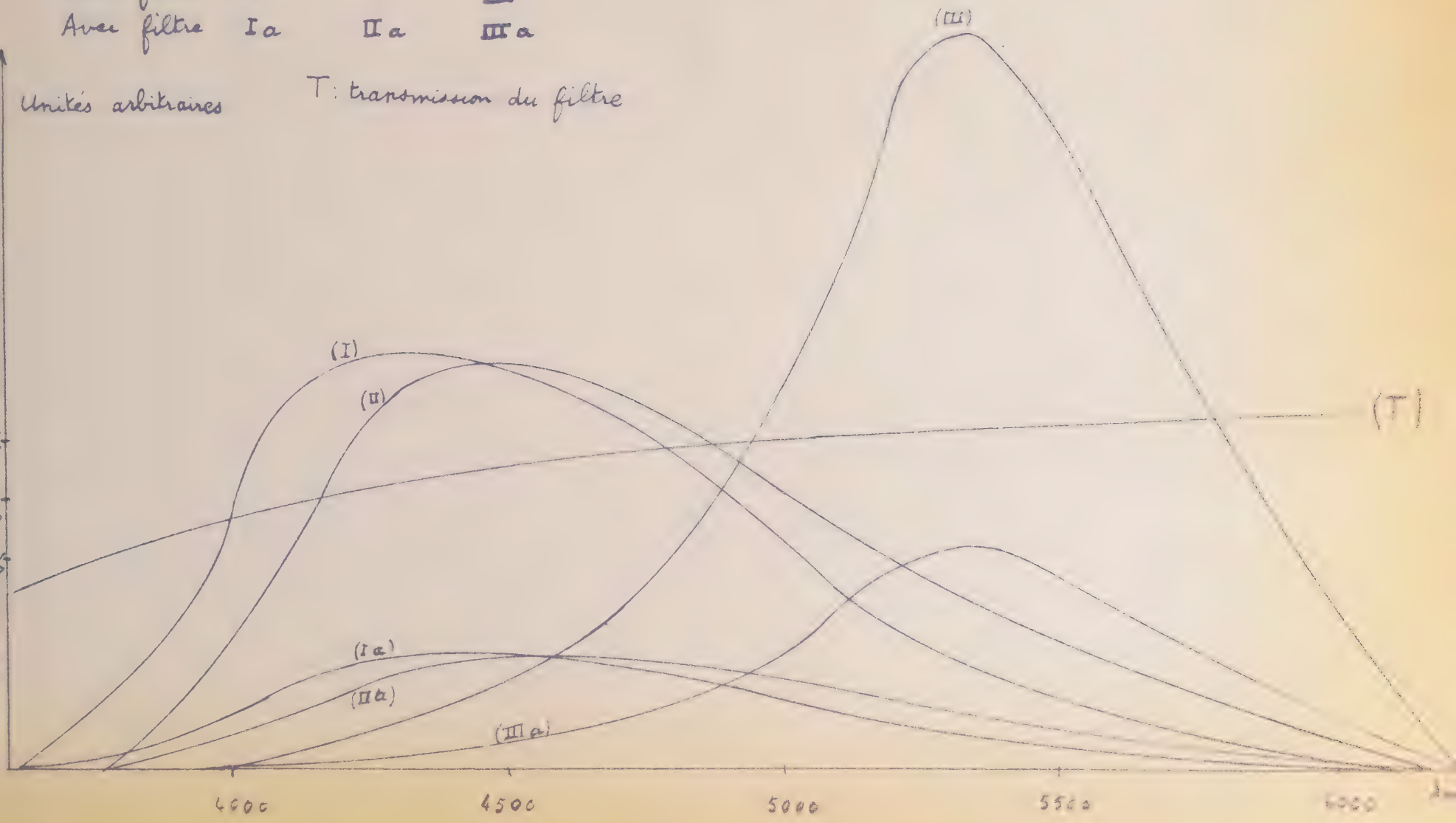
Pour cela on a choisi le tungstate de calcium qui émet dans le bleu. On a mesuré le rapport des intensités de fluorescence en introduisant le filtre seulement pour l'émission due à $\lambda = 2537$ Å (méthode habituelle) puis en l'utilisant pour les deux radiations, enfin sans filtre.

Les résultats numériques montrent que les écarts entre les trois méthodes sont de l'ordre de grandeur des erreurs d'expériences et, par conséquent, que le phénomène mentionné au deuxième paragraphe ne joue pas un rôle important ; nous n'en tiendrons pas compte dans ce qui suit.

Courbes d'émission

Fig. 10

	$CaWO_4$	$(Ca,Mg)WO_4$ [Pb]	$MgWO_4$
Sans filtre	I	II	III
Avec filtre	I a	II a	III a



Expériences faites avec le tungstate de calcium Echantillon I (C.P.V.)

(écran : 3 mg/cm2)

Intensité du photo-courant en μA (en faisant la correction de lumière parasite)	1850 Å	0,548	0,668	0,793	0,930	1,00
	2537 Å	5,32	6,86	8,44	10,49	11,63
Intensité du courant traversant le tube en mA		200	250	300	350	375
Nombre de quanta émis sous 1850 / Nombre de quanta émis sous 2537 en %		10,3	9,73	9,39	8,87	8,59
ρ		1,72	1,68	1,76	1,69	1,74

La valeur moyenne du rapport ρ est égale à 1,72.

Expériences faites avec le tungstate de calcium (Echantillon II)

(écran : 3 mg/cm2)

Intensité du photo-courant en μ A (en faisant la correction de lumière parasite)	1850 Å	0,510	0,623	0,736	0,864	0,917
	2537 Å	5,10	6,56	7,91	9,54	10,66
Intensité du courant traversant le tube en mA		200	250	300	350	375
Nombre de quanta émis par excitation 1850 / Nombre de quanta émis par excitation 2537 en %		10	9,50	9,31	9,06	8,60
ρ		1,67	1,64	1,74	1,72	1,74

La transmission globale du filtre (utilisé pour 2537) est de 25,83 %

La valeur moyenne du rapport ρ est égale à 1,70.

Expériences faites avec le tungstate de calcium (produit C.P.V)

(Echantillon I - Ecran : 3 mg/cm2)

Intensité du photo-courant en μA (en faisant la correction de lumière parasite)	- 1850 Å					
	I-sans filtre	0,486	0,611	0,695	0,832	0,886
	II-avec filtre§	0,475	0,625	0,680	0,820	0,893
	- 2537 Å					
	III-sans filtre	4,88	6,33	8,06		
	IV -avec filtre§	4,90	6,27	8,08	10,10	11,53
Intensité du courant traversant le tube en mA		200	250	300	350	375
Nombre de quanta émis sous 1850 / Nombre de quanta émis sous 2537 en %	$\frac{I}{IV}$	9,90	9,74	8,60	8,24	7,68
	$\frac{II}{IV}$	9,69	9,96	8,41	8,12	7,75
	$\frac{I}{III}$	9,95	9,65	8,62		
ρ	$\frac{I}{IV}$	1,65	1,69	1,60	1,57	1,55
	$\frac{II}{IV}$	1,62	1,72	1,57	1,54	1,57
	$\frac{I}{III}$	1,66	1,67	1,61		

§ L'intensité indiquée, calculée à partir de la transmission du filtre, est celle que l'on obtiendrait en l'absence de ce filtre absorbant.

La valeur moyenne du rapport ρ est égale à :

1,62 si l'on considère les séries de mesures I et IV
1,60 si l'on considère les séries de mesures II et IV
1,65 si l'on considère les séries de mesures I et III.

Expériences faites avec le tungstate de magnésium Echantillon I (C.P.V.)

(écran ÷ 3 mg/cm2)

Intensité du photo-courant en μA (en faisant la correction de lumière parasite)	1850 Å	0,406	0,513	0,568	0,720	0,760
	2537 Å	5,62	7,24	8,97	10,90	12,40
Intensité du courant traversant le tube en mA		200	250	300	350	375
Nombre de quanta émis sous 1850 / Nombre de quanta émis sous 2537 en %		7,22	7,08	6,63	6,60	6,11
ρ		1,21	1,23	1,18	1,26	1,24

La valeur moyenne du rapport ρ est égale à 1,22.

Expériences faites avec le tungstate de magnésium Echantillon II

(écran : 3 mg/cm2)

Intensité du photo-courant en μA (en faisant la correction de lumière parasite)	1850 Å	0,342	0,423	0,507	0,590	0,660
	2537 Å	5,16	6,95	8,58	10,38	12,14
Intensité du courant traversant le tube en mA		200	250	300	350	375
Nombre de quanta émis sous 1850 / Nombre de quanta émis sous 2537 en %		6,62	6,08	5,91	5,68	5,43
ρ		1,11	1,05	1,11	1,08	1,10

La transmission globale du filtre utilisé est 29,44 %

La valeur moyenne du rapport ρ est égale à 1,09.

Expériences faites avec le tungstate de calcium magnésium active au plomb (produit C.P.V.)

La transmission globale du filtre pour le tungstate de calcium magnésium est égale à 26,76 % (Ecran : 3 mg/cm2)

Intensité du photocourant en µA (en faisant la correction de lumière parasite	1850 Å	0,375	0,467	0,547	0,607	0,644
	2537 Å	5,44	6,68	8,05	9,83	10,58
Intensité du courant traversant le tube en mA		200	250	300	350	375
Nombre de quanta émis sous 1850 / Nombre de quanta émis sous 2537 en %		6,90	6,98	6,79	6,17	6,09
		1,15	1,21	1,27	1,17	1,23

La valeur moyenne du rapport ρ est égale à 1,20.

Etude de quelques silicates

A l'état pur, les silicates ne sont pratiquement pas fluorescents. Pour qu'ils le deviennent d'une façon appréciable, la présence d'un activateur est indispensable. D'après FONDA, c'est le manganèse qui est l'activateur le plus efficace pour les silicates et notamment pour les silicates de zinc .

Tous les silicates que nous avons étudiés sont activés au manganèse.

Excités par la radiation $\lambda = 2537$ Å, les silicates de zinc béryllium ont une fluorescence de couleur jaune comportant une nuance orangée d'autant plus marquée que la teneur en béryllium est plus forte ; la fluorescence du silicate de calcium est orange, celle de l'orthosilicate de zinc et de la "willémite CPV" est d'un beau vert.

Les figures 11 et 12 donnent les courbes d'émission des différents silicates étudiés lorsqu'ils sont excités par la radiation $\lambda = 2537$ Å.

Il est à noter que pour les silicates de zinc et de béryllium la teneur croissante en béryllium et en activateur se traduit par un déplacement de la bande d'émission vers les grandes longueurs d'onde. Remarquons que le béryllium intervient ici au même titre que le zinc : il y aurait des cristaux mixtes Zn_2SiO_4 et Be_2SiO_4, type phénacite, l'activateur étant le manganèse.

Cas particulier du silicate de calcium activé au plomb et au manganèse.

Le spectre de fluorecence de ce silicate, excité par la radiation λ = 2537 Å, se compose essentiellement de deux bandes, l'une dans le visible ayant son maximum vers 6 100 Å, l'autre beaucoup plus faible, ayant son maximum vers 3 400 Å. On a éliminé cette deuxième bande, en interposant, entre la couche de silicate et l'enveloppe du photomultiplicateur, un filtre WRATTEN dont la transmission est nulle au-dessous de 4000 Å et qui est transparent pour les radiations de longueurs d'onde supérieure à 4 200 Å. D'ailleurs, comme le montrent les résultats on obtient pratiquement la même valeur pour le rapport avec ou sans introduction du filtre.

Influence de la grosseur des grains.

Le produit utilisé est le silicate de calcium activé au plomb et au manganèse.

Deux séries d'expériences ont été faites. Dans la première série de mesures, on a utilisé un écran fluorescent (3 mg/cm2) constitué de grains ordinaires, c'est à dire tels qu'ils sont utilisés dans les lampes fluorescentes ; dans la deuxième série de mesures, on a sélectionné par une pré-sédimentation les grains les plus fins, ensuite on les a utilisés pour réaliser un écran fluorescent identique au premier (3 mg/cm2).

Dans le cas de l'écran à grains fins, on observe, pour les deux radiations, par transmission, une intensité

de fluorescence plus faible que dans le cas de grains ordinaires. Ceci peut être dû, soit à une moins grande sensibilité des petits cristaux, soit à une absorption plus importante du rayonnement de fluorescence, soit plus probablement à une diffusion plus grande du rayonnement excitateur.

Les résultats numériques montrent que le rapport ρ reste le même dans les deux cas. Si le troisième effet mentionné est prépondérant, on doit en conclure que le facteur de réflexion diffuse de la couche est sensiblement le même pour les deux radiations. Le rapport ρ serait alors égal au rapport des rendements quantiques de fluorescence.

Influence de l'épaisseur de la couche.

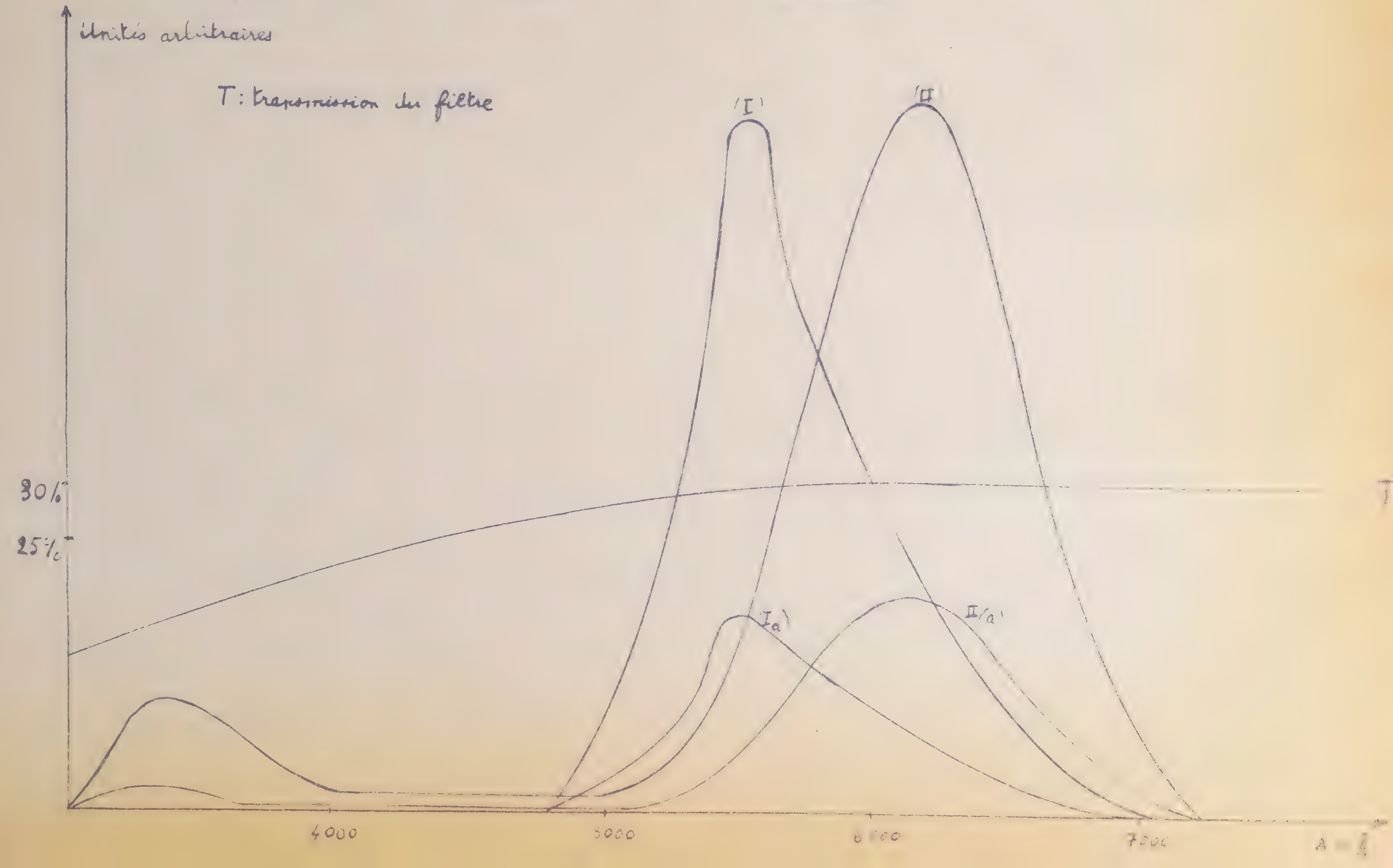
On a fait trois séries d'expériences avec des écrans fluorescents portant 1 mg/cm2, 3 mg/cm2 et 6 mg/cm2 d'orthosilicate de zinc activé au manganèse. L'examen des résultats numériques montre nettement que lorsque l'épaisseur de la couche augmente, l'intensité de fluorescence, observée par transmission, diminue, aussi bien dans le cas de $\lambda = 1850$ Å que pour $\lambda = 2537$ Å. On peut donc en déduire que, pour la couche comportant 1 mg/cm2 de silicate, les deux rayonnements $\lambda = 1850$ Å et $\lambda = 2537$ Å sont déjà totalement absorbés.

Ainsi, on voit, dans le cas considéré, que le rapport ρ ne dépend pas de l'épaisseur de la couche lorsqu'elle est suffisante pour absorber totalement le rayonnement d'excitation.

Courbes d'émission

	Zn_2SiO_4 [Mn]	$CaSiO_3$ [Pb, Mn]
Sans filtre	I	II
Avec filtre	I a	II a

fig. 11



Emission des $(Zn, Be)_2 SiO_4$ [Mn]

N°	80	81	82
Sans filtre	I	II	III
Avec filtre	Ia	IIa	IIIa

Unités arbitraires

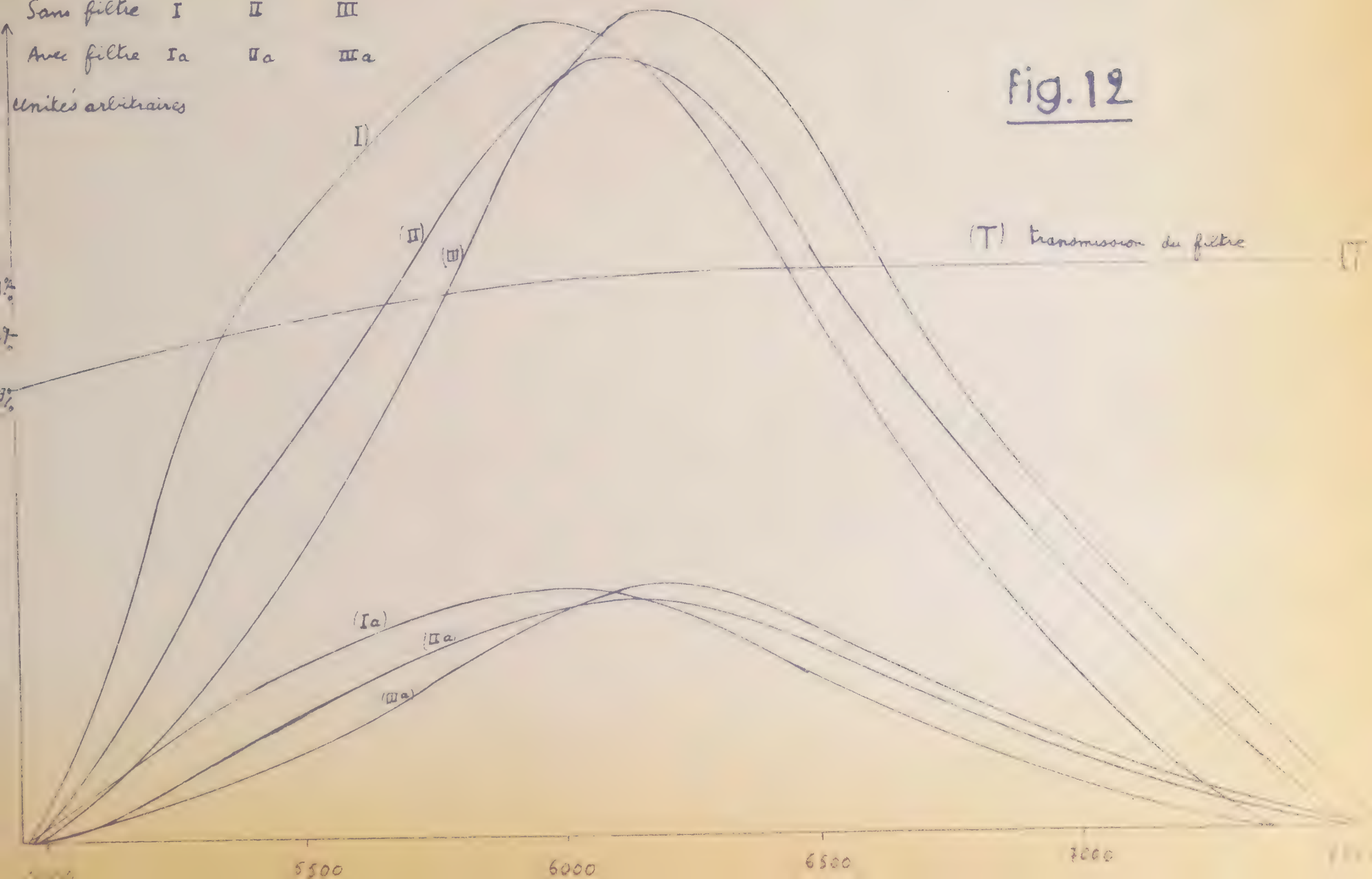


Fig. 12

xpériences faites avec le silicate de calcium (pb-Mn) Echantillon I (CPV)

Ecran à grains ordinaires (3 mg/cm2)

Intensité du courant en μ A (en faisant la correction de lumière parasite)	1850	0,071	0,084	0,098	0,114	0,120
	2537	0,782	0,964	1,158	1,431	1,635
Intensité traversant le tube en mA		200	250	300	350	375
Nombre de quanta émis sous 1850 / Nombre de quanta émis sous 2537 en %		9,08	8,72	8,46	7,96	7,33
ρ		1,52	1,51	1,59	1,51	1,48

La valeur moyenne du rapport ρ est égale à 1,52.

Expériences faites avec le silicate de calcium (Pb-Mn) Echantillon I (CPV)

Ecran à grains fins (3 mg/cm2)

Intensité du courant en μA (en faisant la correction de lumière parasite)	1850	0,045	0,060	0,078	0,091	0,100
	2537	0,496	0,664	0,884	1,158	1,328
Intensité traversant le tube en mA		200	250	300	350	375
Nombre de quanta émis sous 1850 / Nombre de quanta émis sous 2537 en %		9,10	9,03	8,77	7,86	7,53
ρ		1,52	1,56	1,65	1,49	1,52

Valeur moyenne du rapport ρ : 1,55.

Expériences faites avec $CaSiO_3$ (Pb-Mn) Echantillon I (C.P.V.)

Epaisseur de la couche : 3 mg/cm2

Le filtre Wratten B-2 utilisé absorbe les radiations de longueur d'onde inférieure à λ = 4000 Å.

Intensité du courant en μ A (en faisant la correction de lumière parasite)	- 1850					
	1 - sans filtre	0,065	0,079	0,094	0,040,	0,110
	2 - avec filtre	0,068	0,076	0,088	0,102	0,109
	- 2537					
	3 - sans filtre	0,787	0,971	1,223	1,465	1,652
	4 - avec filtre	0,766	0,947	1,173	1,416	1,618
Intensité du courant traversant le tube en mA		200	250	300	350	375
Nombre de quanta émis sous 1850 / Nombre de quanta émis sous 2537 en %	1/3	8,89	8,14	7,68	7,10	6,60
	2/4	8,49	8,03	7,50	7,20	6,71
ρ	1/3	1,48	1,41	1,44	1,35	1,35
	2/4	1,42	1,39	1,41	1,37	1,36

La transmission globale du filtre est 29,35 sans l'écran B-2

La transmission globale du filtre est 29,85 avec l'écran B-2

La valeur moyenne du rapport ρ est 1,41 pour 1/3

La valeur moyenne du rapport ρ est 1,39 pour 2/4.

Expériences faites avec le silicate de calcium activé au Pb et au Mn

Echantillon II.

Couche 1 - 3 mg/cm2

Intensité du courant en μ A (en faisant la correction de lumière parasite)	1850	0,083	0,097	0,113	0,130	0,138
	2537	0,908	1,153	1,434	1,753	1,922
Intensité traversant le tube en mA		200	250	300	350	375
Nombre de quanta émis sous 1850 / Nombre de quanta émis sous 2537 en %		9,13	8,41	7,87	7,41	7,18
ρ		1,50	1,46	1,47	1,40	1,44

La transmission globale du filtre est 29,35 %

La valeur moyenne du rapport ρ est : 1,45.

Expériences faites avec le silicate de calcium activé au Pb et au Mn

Echantillon II.

Couche 2 - 3 mg/cm2

Intensité du courant en μA (en faisant la correction de lumière parasite)	1850	0,082	0,096	0,111	0,129	0,137
	2537	0,930	1,213	1,475	1,781	1,931
Intensité traversant le tube en mA		200	250	300	350	375
Nombre de quanta émis sous 1850 / Nombre de quanta émis sous 2537 en %		8,81	7,91	7,51	7,24	7,09
ρ		1,47	1,38	1,41	1,38	1,42

La valeur moyenne du rapport ρ est 1,41.

Expériences faites avec le silicate de calcium activé au Pb et au Mn

Echantillon II.

Couche 3 : 5 mg/cm2

Intensité du courant en μA (en faisant la correction de lumière parasite)	1850	0,065	0,075	0,090	0,103	0,110
	2537	0,704	0,878	1,127	1,383	1,515
Intensité traversant le tube en mA		200	250	300	350	375
Nombre de quanta émis sous 2537 / Nombre de quanta émis sous 2537 en %		9,21	8,53	7,97	7,44	7,26
ρ		1,48	1,47	1,50	1,42	1,46

La valeur moyenne du rapport ρ est 1,47.

Expériences faites avec l'orthosilicate de zinc activé au manganèse

Echantillon I (C.P.V.) - écran : 1 mg/cm2

La transmission globale du filtre pour ce produit est 30,21 %.

Intensité du photo-courant en μA (en faisant la correction de lumière parasite)	1850 Å	0,666	0,755	0,852	0,951	0,986
	2537 Å	4,12	4,80	5,63	6,69	7,55
Intensité du courant traversant le tube en mA		200	250	300	350	375
Nombre de quanta émis sous 1850 / Nombre de quanta émis sous 2537 en %		16,17	15,72	15,13	14,20	13,06
ρ		2,70	2,72	2,84	2,70	2,64

La valeur moyenne du rapport ρ est égal à 2,72.

Expériences faites avec l'orthosilicate de zinc activé au manganèse

Echantillon I (C.P.V.) - écran : 3 mg/cm2

Intensité du photo-courant en μA (en faisant la correction de lumière parasite)	1850 Å	0,529	0,627	0,673	0,863	0,920
	2537 Å	3,15	3,84	4,79	6,18	6,82
Intensité du courant traversant le tube en mA		200	250	300	350	375
Nombre de quanta émis sous 1850 / Nombre de quanta émis sous 2537 en %		16,80	16,32	16,12	13,97	13,49
ρ		2,81	2,82	3,02	2,66	2,73

La valeur moyenne du rapport ρ est égale à 2,80.

Expériences faites avec l'orthosilicate de zinc activé au manganèse

Echantillon I (C.P.V.) - écran : 6 mg/cm2

Intensité du photo-courant en μA (en faisant la correction de lumière parasite)	1850 Å	0,400	0,473	0,563	0,660	0,724
	2537 Å	2,35	2,94	3,66	4,59	5,30
Intensité du courant traversant le tube en m A		200	250	300	350	375
Nombre de quanta émis sous 1850 / Nombre de quanta émis sous 2537 en %		17,00	16,10	15,40	14,40	13,67
ρ		2,84	2,79	2,90	2,74	2,80

La valeur moyenne du rapport ρ est égale à 2,81.

Expériences faites avec l'othosilicate de zinc activé au manganèse

Echantillon II - écran : 3 mg/cm2

Intensité du photo-courant en μA (en faisant la correction de lumière parasite)	1850 Å	I,352	0,450	0,518	0,611	0,672
	2537 Å	1,90	2,56	2,33	4,00	4,55
Intensité du courant traversant le tube en mA		200	250	300	350	375
Nombre de photons émis sous 1850 / Nombre de photons émis sous 2537 en %		18,57	17,61	16,02	15,29	14,77
ρ		3,10	3,04	3,00	2,90	2,95

La valeur moyenne du rapport ρ est égale à 3,0.

Expériences faites avec la Willémite C.P.V.

Intensité du courant en μA (en faisant la correction de lumière parasite)	1850	0,554	0,677	0,825	0,960	1,621
	2537	3,464	4,515	5,680	7,157	7,944
Intensité du courant en mA traversant le tube		200	250	300	350	375
Nombre de quanta émis sous 1850 / Nombre de quanta émis sous 2537 en %		16,00	15,00	14,52	13,41	12,85
ρ		2,67	2,59	2,72	2,55	2,60

La valeur moyenne du rapport ρ est égale à 2,62.

Expériences faites avec le silicate de zinc béryllium C.P.V. n° 1 - écran (I)

L'écran fluorescent (I) porte une masse par unité de surface de 3 mg/cm2
La transmission globale du filtre pour le silicate de zinc béryllium n° 1 est égale à 30,16 %.

Intensité du photo-courant en μA (an faisant la correc-tion de lumière parasite)	1850 Å	0,223	0,262	0,299	0,353	0,380
	2537 Å	1,50	1,92	2,36	2,91	3,31
Intensité du courant traversant le tube en mA		200	250	300	350	375
Nombre de quanta émis par 1850 / Nombre de quanta émis par 2537 en %		14,84	13,27	12,66	12,10	11,49
ρ		2,47	2,36	2,38	2,30	2,33

La valeur moyenne du rapport ρ est égale à 2,37.

Expériences faites avec le silicate de zinc-béryllium C.P.V. n° 1 - écran II

L'écran fluorescent (II) porte une masse par unité de surface de 3 mg/cm2

Intensité du photo-courant en μA (en faisant la correction de lumière parasite)	1850 Å	0,229	0,266	0,314	0,370	0,3
	2537 Å	1,51	1,96	2,52	3,08	3,3
Intensité du courant traversant le tube en mA		200	250	300	350	375
Nombre de quanta émis sous 1850 / Nombre de quanta émis sous 2537 en %		15,17	13,58	12,46	12,00	11,7
ρ		2,53	2,35	2,34	2,29	2,3

La valeur moyenne du rapport ρ est égale à 2,38.

Expériences faites avec le silicate de zinc-béryllium C.P.V. n° 2

La transmission globale du filtre pour le silicate de zinc-béryllium n° 2 est égale à 30,46 % (écran 3 mg/cm2)

Intensité du photo-courant en μA (en faisant la correction de lumière parasite)	1850 Å	0,140	0,186	0,234	0,284	0,305
	2537 Å	1,07	1,41	1,88	2,43	2,72
Intensité du courant traversant le tube en mA		200	250	300	350	375
Nombre de quanta émis sous 1850 / Nombre de quanta émis sous 2537 en %		13,08	13,17	12,41	11,69	11,41
ρ		2,18	2,28	2,30	2,22	2,26

La valeur moyenne du rapport ρ est égale à 2,25.

Expériences faites avec le silicate de zinc béryllium C.P.V. n° 3

La transmission globale du filtre pour le silicate de zinc béryllium n° 3 est égale à 30,68 (écran 3 mg/cm2)

Intensité du photo-courant en µA (en faisant la correction de lumière parasite)	1850 Å	0,146	0,182	0,220	0,267	0,276
	2537 Å	1,12	1,43	1,76	2,18	2,40
Intensité du courant traversant le tube en mA		200	250	300	350	375
Nombre de quanta émis sous 1850 / Nombre de quanta émis sous 2537 en %		13,16	12,78	12,56	12,33	11,59
ρ		2,19	2,21	2,36	2,34	2,34

La valeur moyenne du rapport ρ est égale à 2,29.

Etude d'un halophosphate

Découverts par MACKLIEG et RANBY en 1942, les halophosphates sont des produits luminescents possédant la structure de l'apatite ; ils peuvent se représenter par la formule

$$3M(PO_4)_2 \cdot M X_2$$

où :

- M est un métal alcalino-terreux (Ca, Sr, Ba) ou un mélange de deux ou trois de ces métaux.

- X est un halogène (fluor ou chlore) ou un mélange des deux.

L'activateur primaire généralement utilisé est l'antimoine. Il introduit dans l'halophosphate une forte bande d'absorption dans l'ultraviolet. Il joue le rôle de sensibilisateur de l'émission du manganèse lorsque le produit contient ce deuxième activateur.

L'échantillon examiné est le produit standard (Blanc 3500° K) qui nous a été fourni par la Société C.P.V. ((courbe d'émission : figure 14).

Expériences faites avec l'halophosphate de calcium activé à l'antimoine et au manganèse C.P.V. (écran 3 mg/cm2)

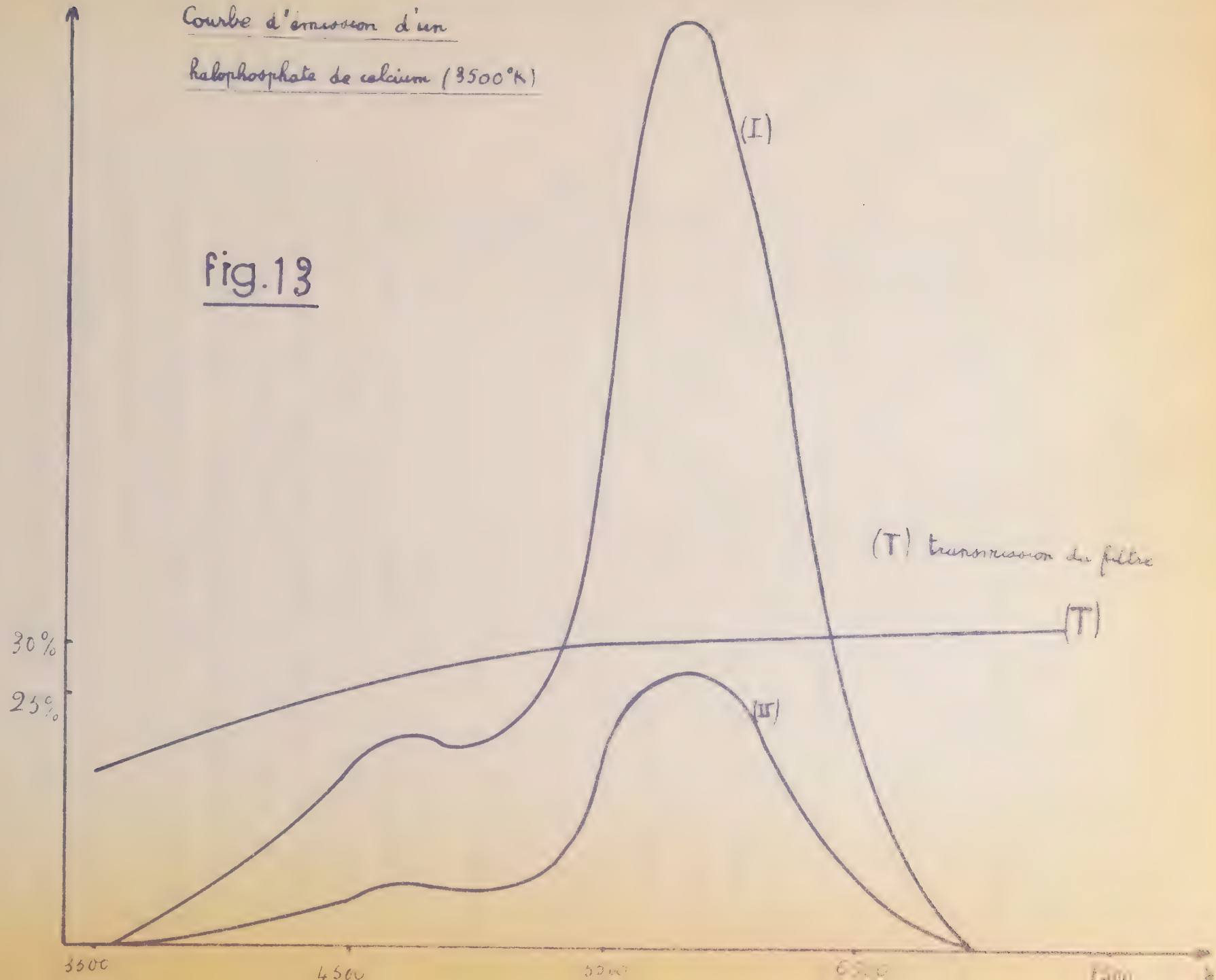
Intensité du photocourant en μA (en faisant la correction de lumière parasite)	1850 Å	0,083	0,100	0,118	0,135	0,143
	2537 Å	0,712	0,886	1,14	1,39	1,52
Intensité du courant traversant le tube en mA		200	250	300	350	375
Nombre de quanta émis sous 1850 / Nombre de quanta émis sous 2537 en %		11,65	11,28	10,32	9,69	9,41
ρ		1,94	1,95	1,93	1,84	1,96

La valeur moyenne du rapport ρ est égale à 1,92.

Courbe d'émission d'un

halophosphate de calcium (3500°K)

fig.13



CONCLUSION

La méthode utilisée dans ce travail ne permet pas de donner les valeurs des efficacités relatives des radiations de résonance du mercure dans l'excitation de la fluorescence de divers produits luminescents avec une précision supérieure, en valeur relative, à 7 à 8 %.

Cependant, si l'on examine l'ensemble des résultats précédents, on constate que d'une façon générale le rapport ρ est supérieur à l'unité. A.A. KRUITHOF (5) a récemment signalé un résultat analogue mais n'a publié aucune donnée numérique. Par ailleurs, si l'on s'en tient aux valeurs moyennes de la littérature scientifique la plus récente (33 et 34) concernant la valeur absolue du rendement quantique de certains produits fluorescents, excités par la radiation $\lambda = 2537$ Å, on peut en déduire que les rendements quantiques du silicate de zinc, du silicate de zinc et b béryllium, du silicate de câlcium et de l'halophosphate de calcium étudiés semblent supérieurs à l'unité lorsque ces "phosphors" sont excités par la radiation $\lambda = 1850$ Å BUTAEVIA et FABRIKANT (35), puis ces mêmes auteurs et NEDOSPASOV (3) ont signalé ce fait. Enfin DEXTER (36) a démontré théoriquement la possibilité de rendements quantiques supérieurs à l'unité.

On sait que certains phosphors excités par les rayons X ont un rendement quantique supérieur à 1, mais il faut remarquer que les énergies mises en jeu sont très diffé-

rentes dans le cas des rayons X et des radiations ultra-violettes, et il résulte que le mécanisme d'excitation de la fluorescence est certainement différent dans les deux cas.

Il n'est toutefois pas possible de tirer avec certitude des résultats obtenus la conclusion que le rendement quantique de fluorescence est supérieur à l'unité pour la radiation $\lambda = 1850$ Å dans le cas des produits mentionnés plus haut, car le rapport mesuré n'est égal au rapport des rendements quantiques que dans la mesure où le facteur de réfl exion diffuse de la poudre est le même pour les deux radiations $\lambda = 1850$ Å et $\lambda = 2537$ Å.

L'étude qui a été faite montre, en revanche, de façon très nette que l'excitation par la radiation $\lambda = 1850$ Å joue un rôle, appréciable dans l'émission des substances luminescentes dont sont enduits les tubes fluorescents utilisés habituellement pour l'éclairage.

BIBLIOGRAPHIE

1. BEESE The response of several fluorescent materials to short wavelength ultraviolet radiations.

   J.O.S.A. Vol. 29-1939-p. 278-282

2. JOHNSON WATANABE TOUSEY Fluorescent sensitized photomultipliers for heterochromatic photometry in the ultraviolet.

   J.O.S.A. Vol. 41-1951-p. 702

3. F.A. BUTAEVA B.A. FABRIKANT A.I. NEDOSPASOV Some problems in the physics of fluorescent lamps.

   C.I.E. XIV Session-Bruxelles.Prétirage P.59.4-1959

4. F.A. BUTAEVA B.A. FABRIKANT Influence des paramètres de décharge sur l'intensité des raies de résonance du mercure 1850 Å et 2537 Å.

   (S.S.S.R.) Revue de Physique Technique. T. XVIII-Fasc.9-1948 p.1127-1135

5. A.A. KRUITHOF Production of radiation, in particular of λ=1850 Å, in the lowpressure mercurey-argon discharge.

   Bulletin of the American Physical Society. Série 2 Vol.5 - n°2 -1960-p.125

6. B.T. BARNES Intensities of λ = 1850 Å and λ = 2537 Å in lowpressure mercury vapor lamps with rare gas present.

   J.A.P.-vol. 31-1960-p.852-854

7. Handbook of Chemistry and Physics, 37e édition.p.2 181

8. Journal de Physique. Série IV ; T.I-p.337

9. ROEMER OETJEN J.O.S.A. Vol.36-1946-p.47-51

10. R.L. CONKLIN Behavior of several phosphors upon irradiation in the vacuum ultraviolet.

    J.O.S.A. Vol.49-1959-p.669-672

11. E. KROKOWSKI Rendement de la fluorescence du salicylate de sodium par l'ultraviolet ou les rayons X.

Naturwissens. T.45-n°21-1958-p.509-510

12. J.F. HAMMAN Recherches sur le rendement quantique des matières luminescentes en vue de son application aux mesures de rayonnement ultraviolet.

Z.Angew.phys.Disch. Vol.10-1958-p.187-192

13. I.R. PROTAS Préparation de plaques photographiques pour l'ultraviolet lointain.

Optica i Spektro.T.4.-n°6-1958-p.803-805

14. H. GREINER On photometrie in the extreme ultraviolet with fluorescent sensitized photographie materials.

Z.Naturforsch. Vol.12a-1957-p.735-738

15. D.H. THURUAN Mesures du rendement quantique de plusieurs corps luminescents excités par l'ultraviolet extrême.

J.O. S.A. 1958-p.346-349

16. K. WATANABE F.C.Y. INN Intensities measurements in the vacuum ultraviolet.

J.O.S.A. Vol. 43-1953-p.32-35

17. A.L. SCHOEN F. HODGE Photographing spectra in the vacuum ultraviolet.

J.O.S.A. Vol.40-1950-p.23-28

18. T. SUGA M. KAMIYAMA. Photographie dans l'extrême ultraviolet par l'intermédiaire d'écrans fluorescents.

J.O.S.A. Vol.31-1941-p.592-593

19. H. KONIG Photométrie de l'ultraviolet par photographie ou par couches fluorescentes.

Z. Angew.Photogr. 1940-p.68-74

20. TIEN KIU. Recherches sur la sensibilisation des plaques photographiques par fluorescence.

Publications de l'Observatoire de Lyon.T.11 Série I. Fasc.7

21. TIEN KIU. Remarques sur les plaques sensibilisées au salicylate.

C.R.Ac.Sc. 18 octobre 1937-p.794-797

22. TIEN KIU. Contraste dans le proche ultraviolet des plaques rendues fluorescentes par des solutions de salicylate de sodium.

Publications de l'Observatoire de Lyon.T.11 Série I. Fasc.4

23. TIEN KIU. Action des radiations visibles sur les plaques sensibilisées au salicylate de sodium.

C.R.Ac.Sc. t.203-n°32-30 nov.1936-p.1144-1146

24. Mme René MONTAGNE MM. Lewis HERMAN § Raymond RICARD. Photométrie photographique dans l'ultraviolet extrême.

C.R.Ac.Sc.-18 Mai 1936-p.1668-1670

25. G. DEJARDIN § L. HERMAN. Remarques sur la fluorescence du salicylate de sodium.

C.R.Ac.Sc. 202-1936-p.651-654

26. A. HUNTER § R.W.B.PEASE. Sensibilité des plaques photographiques dans la région 2500-2100 Å.

Nature.T.138-n°3479-1936-p.37-38

27. TIEN KIU. Etude, entre 4000 et 2400 Å, du contraste des plaques traitées par des solutions de salicylate de sodium.

C.R.Ac.Sc. 23 décembre 1935-p.1348-1350

28. J. TERRIEN. Quelques propriétés des plaques traitées par des solutions de salicylaté de sodium entre 2500 et 1600 Å.

C.R.Ac.Sc. 20 janvier 1936-p.211

29. G. DEJARDIN et Mle R.SCHWEGLER. Revue d'Optique théorique et instrumentale. T. 13 -1934-p. 326

30. P.M. DUBOULOZ. Thèse, Lyon, 1933.
Etude des cellules photoélectriques sensibilisées par les substances fluorescentes et de leurs applications à la photométrie du rayonnement ultraviolet.

31. G.R. HARRISON. Spectral fluorescence efficiencies of certain substances with applications to heterochromatic photographic photometry.
Physical Review-1931-Vol.88-p.899-908

32. K. PANEVKIN. Comptes rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS. 1948-T.59-p.683

33. B. LAVORSKII. J.E.T.P. 1947. T.17-p.158

34. A.M. Mac KEAG, Transactions of the Illuminating Engineering Society.
Vol. 25 n° 2 p. 41-52 - 1960

35. Y. UCHARA. I. MASUDA. et Y. KOBUKE. Journal of the Electrochemical Society
Vol. 107 n° 1 1-8 janvier 1960

36. BUTAEVIA F.A. et FABRIKANT V.A. Izv Akad. Nauk. Ser. fiz. SSSR.
Vol. 21 n° 4 p. 541 - 1957

37. DEXTER D.L. Physical Review Vol. 10 8 p. 630 - 1957.

Vu :

Les Membres du Jury,

signé : MM. G. DEJARDIN

J. JANIN

R. GRANDMONTAGNE

F. GAUME

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

signé : H. GAUTHIER

Vu et accordé le permis d'imprimer

Lyon, le février 1961

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,

signé : P. LOUIS